This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

ADI MORTEM FIDELIS
Charles F. Chandler. Ph. Dr.

[redacted]

[redacted]

PILES ÉLECTRIQUES

Electric Lattices

QC 603
.T6

C. F. CHANDLER

BIBLIOTHÈQUE INTERNATIONALE
DE L'ÉLECTRICITÉ ET DE SES APPLICATIONS

TRAITÉ
DES
PILES ÉLECTRIQUES

PILES HYDRO-ÉLECTRIQUES — ACCUMULATEURS.
PILES THERMO-ÉLECTRIQUES ET PYRO-ÉLECTRIQUES

PAR

DONATO TOMMASI
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PARIS
GEORGES CARRÉ, ÉDITEUR
58, RUE SAINT-ANDRÉ-DES-ARTS

1889

6498

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
311233B
ASTOR LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
1945

NOTATIONS, ABRÉVIATIONS & SYMBOLES

D	densité.
E	force électromotrice.
F	force.
I	intensité de courant.
L	longueur.
M	masse.
P	puissance.
Q	quantité d'électricité.
R	résistance électrique.
S	surface.
T	temps.
V	volume.
W	énergie, travail.
c	centi.
Q	chaleur de formation ou de décomposition, effet thermique.
d	déci.
g	gramme.
g°	gramme-degré.
h	hecto.
k	kilo.
kg	kilogramme.
kg°	kilogramme-degré.
m	milli, mètre, minute.
m^2	mètre carré.
m^3	mètre cube.
mg	milligramme.
mm	millimètre.
p	partie.
s	seconde.
f	force.
g	accélération due à la pesante
l	longueur.
n	nombre abstrait.
r	résistance intérieure, rayon.
s	section.
t	temps.
t°	température.

C. G. S.	centimètre-gramme : conde.
cal.	calorie (kilogramme-degré)
f. é-m.	force électromotrice.
H + cal.	hydrogène naissant.
Zinc Hg	zinc amalgamé.

NOTATIONS DÉCIMALES OU DE L'EXPOSANT

L'exposant indique de combien de rangs il faut déplacer la virgule, vers droite pour les exposants positifs, vers la gauche pour les exposants négati pour écrire le nombre entier ou la fraction en caractères ordinaires.

Ainsi le nombre $237 \times 10^6 = 237\,000\,000$

Et le nombre $237 \times 10^{-6} = 0{,}000\,237$.

INTRODUCTION

« Eh bien! je n'hésite pas à le dire, cette » masse en apparence inerte, cet assemblage » bizarre, cette *pile* de tant de couples de » métaux dissemblables séparés par un peu » de liquide, est, quant à la singularité des » effets, le plus merveilleux instrument que » les hommes aient jamais inventé, sans en » excepter le télescope et la machine à » vapeur. »

(ARAGO, 1833).

Sulzer (1767) découvrit qu'en plaçant deux disques de zinc et de cuivre, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de la langue, et en rapprochant leur bord extérieur jusqu'au contact, on ressentait une saveur alcaline au point de la langue touché par le zinc et une saveur acide au point touché par le cuivre.

Volta, Lavoisier et Laplace (1781) observèrent qu'en faisant agir une assez grande quantité d'acide sulfurique sur de la limaille de fer, il se développait assez d'électricité pour charger l'électromètre condensateur de Volta jusqu'à obtenir, paraît-il, des étincelles.

Galvani (1786) remarqua qu'il suffisait de faire communiquer, au moyen d'un arc métallique, les nerfs lombaires et les muscles de la cuisse d'une grenouille

45 X 159

PILES ÉLECTRIQUES

THÉORIE DE LA PILE

Théorie de Volta. — La f. é-m. du couple (zinc-cuivre-eau) résulte exclusivement ou presque exclusivement du contact des deux métaux zinc et cuivre. Volta supposait que le contact des métaux et du liquide ne développe pas de f. é-m. appréciable.

Théorie de Fabroni. — La f. é-m. résulte de la combinaison chimique effectuée (1).

Théorie de Gaugain (1865). – La f. é-m. résulte du contact des métaux et des liquides.

« Cette théorie, dit Gaugain, a beaucoup de rapport avec la théorie chimique, mais pourtant on ne doit pas les confondre l'une avec l'autre. Dans l'une, la combinaison s'effectue d'abord et produit ensuite l'électricité. Dans l'autre, la f. é-m. préexiste à la combinaison, c'est l'affinité elle-même, c'est-à-dire une force qui se mani-

(1) Fabroni, avant l'invention de la pile, attribuait déjà l'électricité qui produit la commotion de la grenouille à l'action chimique exercée par les parties humides sur les métaux de l'arc de communication.

récemment écorchée, pour provoquer des contractions dans les masses musculaires.

Galvani constata également que ces contractions étaient bien plus vives quand l'arc était formé de deux métaux différents placés l'un à la suite de l'autre.

Enfin, en 1800, Volta montra que le seul contact des métaux produit de l'électricité, et c'est en partant de cette considération qu'il fut amené à découvrir l'admirable appareil qui a immortalisé son nom.

PILES ÉLECTRIQUES

THÉORIE DE LA PILE

Théorie de Volta. — La f. é-m. du couple (zinc-cuivre-eau) résulte exclusivement ou presque exclusivement du contact des deux métaux zinc et cuivre. Volta supposait que le contact des métaux et du liquide ne développe pas de f. é-m. appréciable.

Théorie de Fabroni. — La f. é-m. résulte de la combinaison chimique effectuée (1).

Théorie de Gaugain (1865). – La f. é-m. résulte du contact des métaux et des liquides.

« Cette théorie, dit Gaugain, a beaucoup de rapport avec la théorie chimique, mais pourtant on ne doit pas les confondre l'une avec l'autre. Dans l'une, la combinaison s'effectue d'abord et produit ensuite l'électricité. Dans l'autre, la f. é-m. préexiste à la combinaison, c'est l'affinité elle-même, c'est-à-dire une force qui se mani-

(1) Fabroni, avant l'invention de la pile, attribuait déjà l'électricité qui produit la commotion de la grenouille à l'action chimique exercée par les parties humides sur les métaux de l'arc de communication.

feste dès que le zinc vient à toucher le liquide; c'est, en un mot, une action de contact. »

Suivant Du Moncel, le contact de deux corps hétérogènes suffit pour faire naître la f. é-m.; mais elle n'est réellement très énergique que lorsqu'une action chimique, physique ou mécanique, vient surexciter l'effet de ce contact.

Faisons remarquer à ce propos que le contact de métaux hétérogènes n'est pas indispensable à la production du courant électrique.

J. A. Fleming (1874) a pu, en effet, tirer parti de l'acide azotique et des persulfures alcalins sur le cuivre et sur le plomb pour construire une pile dans laquelle il n'existe aucun contact de métaux hétérogènes, et qui fonctionne, par conséquent, en vertu de l'action chimique seule.

En effet, lorsqu'on plonge ces deux métaux dans l'acide azotique, le cuivre, étant le plus attaqué, devient négatif par rapport au plomb, et le contraire a lieu si les deux métaux se trouvent dans une solution de persulfure de sodium.

Une série de bocaux contenant alternativement de l'acide azotique dilué et du persulfure de sodium, et réunis tantôt par un arc en lame de plomb, tantôt par un arc en lame de cuivre, constituent donc une véritable pile dépourvue de tout contact de ces deux métaux.

La f. é-m. d'un de ces éléments est égale à 0,25 volt (1).

Favre (1853) a donné la théorie suivante de la pile :

« Dans un couple amalgamé, dit-il, zinc et platine par

(1) Voir : Inversion du courant dans les couples. Tableau des forces électro-motrices des couples à un seul électrolyte.

exemple, le circuit n'étant pas fermé, il n'y a que tendance à la combinaison; si l'on ferme le circuit, le zinc s'oxyde aux dépens de la molécule d'eau la plus voisine; il y a chaleur dégagée, mais cette chaleur, à raison du peu de conductibilité du liquide, ne peut pas se transmettre *instantanément* à la molécule d'hydrogène immédiatement voisine; cette chaleur va gagner la molécule la plus voisine du platine par le conducteur qui lui offre un passage pour ainsi dire *instantané,* et c'est aussi sur ce métal que l'hydrogène se dégage. »

« Il faut donc admettre, continue Favre, que le courant passe du zinc au platine par l'arc interpolaire métallique, c'est-à-dire *en suivant une direction inverse de celle que l'on admet ordinairement par suite d'une convention.* »

« En définitive, l'explication proposée roulerait surtout sur le rôle d'un corps métallique bon conducteur, capable de transmettre pour ainsi dire *instantanément* à l'hydrogène la chaleur qui lui est nécessaire pour le constituer à l'état libre, chaleur qui ne passerait pas avec la même vitesse de molécule à molécule élémentaire de l'eau. »

A la suite de nouvelles recherches sur les piles, Favre (1854) est arrivé aux conclusions suivantes :

I. — L'unique source des effets calorifiques, produits par la pile, est due aux actions chimiques engendrées par les éléments en activité.

II. — Toutes les actions chimiques qui prennent naissance dans le couple voltaïque interviennent simultanément dans la production du courant.

III. — Le dégagement produit par le passage de

l'électricité voltaïque à travers les conducteurs métalliques est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les éléments de la pile, pour former une somme égale à la chaleur totale, correspondant uniquement aux réactions chimiques, indépendamment de toute électricité transmise.

IV. — Les décompositions chimiques que peut réaliser le passage de l'électricité à travers le circuit, mettent toujours en jeu les mêmes quantités de chaleur qui accompagnent les ségrégations chimiques opérées sous d'autres influences.

La chaleur mise en jeu dans l'acte de ces décompositions résulte toujours d'un emprunt fait à la chaleur totale dégagée par les actions chimiques de l'appareil voltaïque.

UNITÉS DE MESURE

UNITÉS FONDAMENTALES

Système C. G. S. (centimètre-gramme-seconde).

Unité de temps. — L'unité C. G. S. de temps est la *seconde*. Sa valeur est la $\frac{1}{86400}$ partie du jour moyen solaire. Symbole = T.

Unité de longueur. — L'unité C. G. S. de longueur est le *centimètre*. Sa valeur est la centième partie du mètre. Le *mètre* est la dix-millionnième partie du quart du méridien terrestre. Symbole = L.

Unité de masse. — L'unité C. G. S. de masse est le *gramme*. Sa valeur est égale à la masse d'un centimètre cube d'eau distillée à la température de 4°. Symbole = M.

MULTIPLES ET SOUS-MULTIPLES

MULTIPLES			SOUS-MULTIPLES		
Méga ou Meg désigne	1 000 000	unités.	Déci	$\frac{1}{10}$	de l'unité.
Myria	10 000	»	Centi	$\frac{1}{100}$	»
Kilo.....	1 000	»	Milli.....	$\frac{1}{1\,000}$	»
Hecto	100	»	Micro ou Micr..	$\frac{1}{1\,000\,000}$	»
Déca	10	»			

Ainsi, par exemple, un megohm désigne un million d'ohms ; milli-ampère, la millième partie d'un ampère, etc.

UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

Unité de surface = 1 centimètre carré, cm^2.

Unité de volume = 1 centimètre cube, cm^3.

UNITÉS MÉCANIQUES

Unité de force. — L'unité C. G. S. de force porte le nom de *dyne*. Symbole = F.

La dyne est la force qui, agissant sur l'unité de masse (masse de 1 gramme), lui communique une vitesse de 1 centimètre au bout de la première seconde.

$$\text{Dyne} = \frac{1 \text{ gramme}}{980{,}88}.$$

Un kilo-dyne, ou 1 000 dynes, serait un peu plus d'un gramme.

Un mégadyne, ou 1 000 000 de dynes, serait un peu plus d'un kilogramme.

Unité de travail ou d'énergie. — L'unité C. G. S. de travail porte le nom de *erg*. Symbole = T.

L'erg est le produit de l'unité de force par l'unité de longueur; sa valeur est donc de $\frac{1}{981} \times 0{,}01$ m $= \frac{1}{981}$ grammètre ou $\frac{1}{98\,100\,000}$ kilogrammètre.

L'unité de travail employée dans la pratique est le kilogrammètre; c'est le travail exécuté par un kilogramme qui tomberait de un mètre de hauteur.

Un kilogrammètre équivaut à

$9{,}81 \times 10^5$ dynes $\times$ 10^2 centimètres $= 10^7 \times 9{,}81$ ergs.

Puissance. — L'unité de puissance, c'est le cheval-vapeur. Il vaut 75 kilogrammètres par seconde, ou

$$75 \times 10^7 \times 9{,}81 = 736 \times 10^7 \text{ ergs-seconde.}$$

Chaleur. — L'unité de chaleur, c'est la calorie; elle est égale à environ $425 \times 10^7 = 4{,}17 \times 10^{10}$ unités (C. G. S.) de chaleur.

UNITÉS ÉLECTRO-MAGNÉTIQUES

Ohm. — L'ohm est l'unité pratique de résistance; sa valeur légale est représentée par une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section est de 1,06 m. de longueur à la température de la glace fondante.

L'ohm vaut 10^9 unités C. G. S.

Volt. — Le Volt est l'unité pratique de force électromotrice; c'est la force électromotrice qui soutient un

courant d'un ampère dans une résistance égale à l'ohm légal.

Le volt vaut 10^8 unités C. G. S.

Ampère. — L'ampère est l'unité pratique d'intensité ; c'est le courant qui produit un travail de $\frac{1 \text{ kgm}}{g}$ par seconde (ou la chaleur équivalente) dans un circuit de 1 ohm de résistance.

L'ampère est déterminé par la relation

$$I = \frac{\text{volt}}{\text{ohm}} = \frac{10^8\ E}{10^9\ R} = \frac{10^8}{10^9} \qquad I = \frac{1}{10}.$$

L'ampère est donc égal à la dixième partie de l'unité absolue (C. G. S.) d'intensité ou 10^{-1} unités C. G. S.

Coulomb. — Le coulomb est l'unité de quantité électrique. C'est la quantité d'électricité qui traverse un circuit pendant une seconde, lorsque l'intensité du courant est égale à un ampère.

Le coulomb vaut 10^{-1} unités C. G. S.

1 coulomb décompose 92 microgrammes d'eau (0,000092), et il libère par conséquent 10,4 microgrammes (0,0000104) d'hydrogène par seconde.

Farad. — Le farad est l'unité de capacité. C'est la capacité d'un condensateur qui, pour une charge de 1 coulomb, donne une f. é-m. de 1 volt.

$$C = \frac{Q}{V} \text{ (1).}$$

(1) C, farad; Q, coulomb; V, volt.

Le farad vaut 10^{-15} unités C. G. S.

Un condensateur de 1 microfarad, chargé au potentiel de 1 volt, renferme donc une quantité d'électricité égale à 1 microcoulomb. Symbole = C.

Watt. — Le watt est l'unité de puissance ou d'activité. Il est le produit des volts par les ampères, $E \times I = W$.

Le watt sert à mesurer le taux d'un générateur électrique. Symbole = W.

1 kilogrammètre par seconde = 9, 81 watts.
1 cheval-vapeur = 736 watts.
1 horse-power anglais = 746 watts.

Joule. — Le joule est l'unité de travail ou d'énergie. Il est le produit des volts par les coulombs, $E \times Q = J$. Symbole = J.

1 kilogrammètre par seconde = 9, 81 joules.
1 joule = $\frac{1}{9,81}$ kilogrammètre.
1 joule = 10^7 erg ou 10 meg-ergs.

TABLEAU DES UNITÉS ÉLECTRO-MAGNÉTIQUES

	Nombre d'unités C. G. S. renfermées dans l'unité pratique	Dimensions de l'unité
Résistance R (ohm).....	10^9	$L\,T^{-1}$
Force électromotrice E (volt)	10^8	$M^{\frac{1}{2}}\,L^{\frac{3}{2}}\,T^{-2}$
Intensité I (ampère).....	10^{-1}	$M^{\frac{1}{2}}\,L^{\frac{1}{2}}\,T^{-1}$
Quantité Q (coulomb).....	10^{-1}	$M^{\frac{1}{2}}\,L^{\frac{1}{2}}$
Capacité C (farad).....	10^{-9}	$L^{-1}\,T^{2}$

Force électro-motrice. — La f. é-m. est, en mesure absolue, l'équivalent de l'action chimique correspondant au passage de l'unité de courant, c'est-à-dire de l'action chimique produite par la dissolution de un équivalent électro-chimique du métal attaqué.

On a :

$$n\,J\,\theta\,z\,i = R\,I^2 \quad \text{d'où} \quad i = \frac{n\,J\,\theta\,z}{R};$$

θ, quantité de chaleur produite par la dissolution de 1 gramme de zinc dans un élément de pile.

z, équivalent électro-chimique du zinc.

i, intensité du courant.

J, équivalent mécanique de la chaleur.
R, résistance totale du circuit.
n, nombre d'éléments.

La f. é-m. du courant est indépendante de la surface des électrodes qui composent le couple.

ÉTALONS DE FORCE ÉLECTROMOTRICE

Pile-étalon de Ayrton et Perry (1).
— — de Reynier (1).
Pile-étalon du Post-Office de Londres (2).
— — de Kittler (2).
— — de Lodge (2).
Pile-étalon de Latimer-Clark (3).
— — de Warren de la Rue (3).
Pile-étalon de Regnault (4).

Densité du courant. — On appelle densité du courant son intensité rapportée à l'unité de surface de l'électrode.

Courant atomique. — C'est l'intensité d'un courant qui, traversant un voltamètre pendant 24 h., dégagerait 1 g. d'hydrogène.

(1) Voir : Piles à un seul électrolyte liquide.

(2) Voir : Piles du type Daniell.

(3) Voir : Piles à dépolarisant solide séparé par une cloison poreuse.

(4) Voir : Piles du type M, sm - M', s'm'.

Equivalents électro-chimiques. — L'équivalent électro-chimique d'une substance est la quantité de cette substance qui est électrolysée par le passage d'une unité d'électricité. Les équivalents électro-chimiques des différents corps sont proportionnels à leurs poids atomiques.

Débit. — Le débit d'un élément de pile est maximum quand la résistance extérieure est égale à la résistance intérieure.

Le débit maximum d'une pile formée de plusieurs éléments est fourni lorsque la résistance de la pile entière est égale à la résistance intérieure.

VOLTAMÈTRE

(Appareil destiné à mesurer l'intensité du courant électrique)

On désigne aussi, sous le nom de voltamètre, un flacon ou un vase en verre rempli d'eau acidulée dans laquelle plongent deux fils ou lames de platine, qui servent à transmettre le courant destiné à décomposer l'eau (fig. 1).

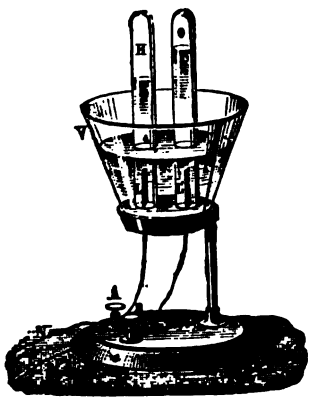


Fig. 1. — Voltamètre.

V, vase plein d'eau acidulée; L, L', électrodes en platine; A, borne reliée au pôle négatif de la pile; B, borne reliée au pôle positif; H, O, éprouvettes remplies d'eau dans lesquelles on recueille, dans l'une l'hydrogène et dans l'autre l'oxygène.

Pour mesurer la quantité des gaz dégagés, on se sert de préférence de l'appareil représenté par la fig. 2, lequel se compose d'un vase en verre B contenant deux éprouvettes graduées C C' terminées par une partie capillaire T T et munies de deux robinets. Cette disposition permet le remplissage par inspiration sans sortir les éprouvettes du vase.

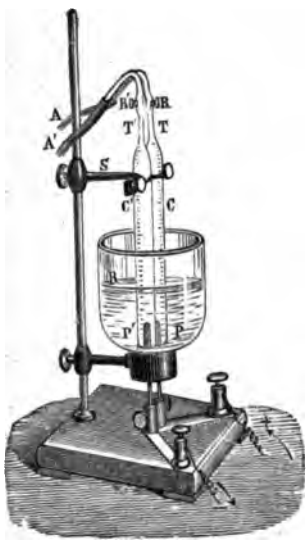


Fig. 2. — Voltamètre (Ducretet).

La figure 3 représente un autre dispositif de voltamètre à eau, imaginé par Bertin, pour mesurer l'intensité des courants par la décomposition de l'eau.

A, B, bornes en cuivre; P, P', électrodes en platine; G, vase en verre contenant l'eau acidulée; M, manchon de verre renfermant l'éprouvette graduée; E, T, tube en caoutchouc.

L'éprouvette à gaz est ouverte à sa partie supérieure, et se remplit par aspiration. Un petit robinet, qui ne figure pas sur le dessin, fixé à l'extrémité du tube de caoutchouc, assure la fermeture de l'éprouvette.

Le voltamètre le plus employé est celui dans lequel l'électrolyte est constitué par une solution de sulfate de cuivre.

Ce voltamètre se compose, ainsi que le montre la figure 4, d'une cuve rectangulaire en verre, contenant la solution cuivrique, dans laquelle plongent deux larges électrodes en cuivre rouge.

Fig. 3. — Voltamètre de Bertin (Ducretet).

Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre (1).

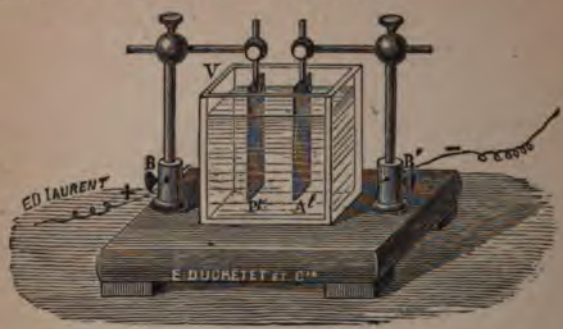


Fig. 4. — Voltamètre à sulfate de cuivre (Ducretet).

1° Le sulfate de cuivre doit être chimiquement pur (2) ;

(1) Résumé des observations de Von Beetz, D. Kittler, Uppenborn, Hammel et D. Tommasi.

(2) Il résulterait cependant des expériences de Soret, que la quantité de métal précipitée serait toujours à peu près la même, quelle que fût la nature de la solution.

Voici, en effet, le poids de cuivre précipité par 1 ampère pendant une heure :

Sulfate de cuivre à saturation	1,1812 g.
Sulfate de cuivre étendu de 1 volume d'eau	1,1835
Azotate de cuivre concentré	1,1805
Phosphate de cuivre dissous dans l'acide phosphorique	1,1800
Acétate de cuivre	1,1799
Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de potassium	1,1806
— — d'azotate de cobalt	1,1825
— — de sulfate de zinc	1,1835
— — de sulfate de cadmium	1,1835

Suivant V. Dupré (1857), lorsqu'on électrolyse un certain nombre de sels de cuivre à acides organiques, on trouve presque toujours que le dépôt est coloré en brun et quelquefois en rouge

2° La solution doit être constituée par un mélange de 3 parties de solution saturée à froid de sulfate et 2 parties d'eau distillée (1);

Cette dissolution doit être agitée avant chaque expérience avec de l'hydrate cuivrique pur récemment précipité (2);

3° L'anode en cuivre doit être sous forme de lame et avoir une surface (comptée d'un seul côté) de 5 décimètres carrés plongeant dans le liquide (3);

vif, et que son poids est supérieur à celui du cuivre déposé dans le voltamètre à sulfate de cuivre.

La coloration du dépôt, ainsi que son augmentation de poids, est due à la formation plus ou moins considérable d'oxyde de cuivre. La production de ce composé cesse d'avoir lieu si l'on opère dans le vide, si l'on emploie une solution concentrée et un courant énergique, ou bien si la dissolution est acide.

Le meilleur moyen d'éviter la formation de l'oxyde consiste à opérer avec des solutions concentrées et un courant assez intense.

(1) Si la solution était trop étendue, une partie de l'acide sulfurique ne se combinerait pas avec l'anode et se répandrait dans la liqueur.

(2) Cette clause n'est pas absolument nécessaire.

(3) Il est à observer que, si au lieu d'employer une anode en cuivre, on se servait d'une anode en platine, les résultats obtenus ne seraient plus absolument exacts.

A ce propos, Ponthière cite le fait suivant.

Si l'on interpose dans un circuit et en tension deux voltamètres à sulfate de cuivre, dont l'un ait des électrodes en cuivre et l'autre des électrodes en platine, on pourra s'assurer aisément par des pesées répétées que, après un certain temps de marche, les poids des deux dépôts de cuivre ne sont plus égaux dans un temps donné. C'est qu'en effet la solution du second voltamètre s'est de plus en plus appauvrie en cuivre et enrichie en acide sulfurique. Celui-ci a pu s'électrolyser partiellement, et l'énergie laissée par le courant dans ce second voltamètre se répartit alors en réalité sur deux électrolytes différents.

4° La cathode doit être en lame de platine d'une surface un peu plus grande que la lame de cuivre.

Avant de se servir de la lame de platine, on la maintient pendant quelque temps dans l'acide azotique étendu bouillant, puis on la lave avec soin à l'eau distillée, on la dessèche entre des feuilles de papier à filtrer; enfin, on la passe dans la flamme non lumineuse d'un bec de Bunsen, on la laisse refroidir et on la pèse.

Le courant ne doit pas avoir plus de 2,5 à 3 ampères par décimètre carré de cathode. La température de la solution ne doit pas dépasser 40°, sous peine d'oxyder notablement le cuivre.

La quantité de cuivre déposée ne doit pas être inférieure à 1 gramme, afin que les erreurs de pesée ne puissent influencer le résultat.

Quand l'essai voltamétrique est terminé, on enlève rapidement la lame de la solution, on la lave à l'eau distillée, on la sèche entre des feuilles de papier à filtrer, et on la pèse au bout de plusieurs heures. On calcule ensuite, au moyen des équivalents électro-chimiques, la quantité Q (en coulombs) qui a traversé le voltamètre.

L'intensité I s'obtient par la formule

$$I = \frac{Q}{t} \text{ ampères;}$$

t, représente le temps (ou secondes) pendant lequel le courant a traversé le voltamètre.

Pour doser de petites quantités de cuivre, il est préférable d'employer pour électrodes des fils de cuivre très fins et très courts au lieu de lames de même métal.

Voltamètre à mercure. — Lenz a montré qu'on peut construire un voltamètre très précis en mesurant le volume de mercure mis en liberté pendant l'électrolyse de l'azotate mercureux.

Même calcul que pour le cuivre.

Notation abrégée pour désigner un voltamètre. — 1° Soit un voltamètre à sulfate de cuivre avec deux électrodes en platine, on le désignera ainsi :

Platine — Sulfate de cuivre — Platine.

2° Soit le même voltamètre à sulfate de cuivre avec une anode en cuivre et une cathode en platine, on le représentera ainsi :

+ −
Cuivre — Sulfate de cuivre — Platine

ou simplement :

Cuivre — Sulfate de cuivre — Platine.

L'anode sera toujours placée à gauche.

3° Un voltamètre à eau acidulée sera représenté de la manière suivante :

Platine — Acide sulfurique dilué — Platine.

4° Le même voltamètre avec une anode en cuivre :

+ −
Cuivre — Acide sulfurique dilué — Platine

ou Cuivre — Acide sulfurique dilué — Platine.

CLASSEMENT DES MÉTAUX

AU POINT DE VUE DE LEUR FORCE ÉLECTROMOTRICE

Dans les listes qui suivent, chacun des métaux est négatif par rapport à tous ceux qui le suivent et positif par rapport à tous ceux qui le précèdent.

ÉCHELLE DE VOLTA

Zinc. —	Argent.
Plomb.	Or.
Etain.	Charbon.
Fer.	Graphite.
Cuivre.	Manganèse. +

Liquide excitateur : Eau distillée
(MATTHIESSEN et BUNSEN)

Potassium. —	Calcium.
Sodium.	Strontium.
Lithium.	Magnésium. +

Liquide excitateur : Eau
(FECHNER)

Zinc. —	Bismuth.
Plomb.	Cuivre.
Etain.	Argent.
Fer.	Or. +
Antimoine.	

Liquides excitateurs : Acides dilués

(H. Davy)

Potassium. —	Plomb.
Baryum.	Cuivre.
Zinc amalgamé.	Argent.
Zinc.	Palladium.
Amalgame d'ammonium.	Tellure.
Cadmium.	Or.
Etain.	Platine.
Fer.	Iridium.
Antimoine.	Rhodium. +

Liquide excitateur : Acide sulfurique, 1 p. + Eau, 1 p.

(Pfaff)

Zinc. —	Antimoine.
Cadmium.	Cuivre.
Etain.	Argent.
Plomb.	Or.
Tungstène.	Tellure.
Fer.	Platine.
Bismuth.	Palladium. +

Liquide excitateur : Acide sulfurique très dilué

(Marianini)

Zinc. —	Sulfure de molybdène naturel.
Charbon chauffé et refroidi.	Arsenic.
Plomb.	Argent.
Etain.	Mercure.
Manganèse.	Galène.
Fer.	Cobalt arsénical.
Pierre d'aimant.	Tellure noir.
Bronze.	Pyrites cuivreux.
Cuivre.	Platine.
Bronze oxydé.	Or.
Bismuth	Tellure aurifère natif.
Nickel.	Pyrites de fer cubiques.
Charbon.	Graphite.
Antimoine.	Peroxyde de manganèse. +

Liquide excitateur : Acide chlorhydrique

(FARADAY)

Zinc. —	Cuivre.
Cadmium.	Bismuth.
Etain.	Nickel.
Plomb.	Argent.
Fer.	Antimoine. +

Liquide excitateur : 1 volume d'acide azotique + 7 volumes d'eau

(FARADAY)

Zinc. —	Nickel.
Cadmium.	Bismuth.
Plomb.	Antimoine.
Etain.	Cuivre.
Fer.	Argent. +

Liquide excitateur : Acide azotique D = 1, 48

(FARADAY)

Cadmium. —	Bismuth.
Zinc.	Cuivre.
Plomb.	Antimoine.
Etain.	Argent.
Fer.	Nickel. +

Liquide excitateur : Acide azotique concentré

(DE LA RIVE)

Etain. —	Plomb.
Zinc.	Mercure.
Fer.	Argent.
Cuivre.	Peroxyde de plomb. +

Liquide excitateur : Solution d'acide fluorhydrique pur à 10 °/o

(G. GORE)

Aluminium. —	Etain.
Zinc.	Plomb.
Magnésium.	Silicium.
Thallium.	Fer.
Cadmium.	

Nickel.
Cobalt.
Antimoine.
Bismuth.
Cuivre.
Argent.
Or.
Charbon de cornue.
Platine. +

Liquide excitateur : Solution d'acide fluorhydrique pur à 28 %

(G. Gore)

Zinc. —
Magnésium.
Aluminium.
Thallium.
Indium.
Cadmium.
Etain.
Plomb.
Silicium.
Fer.
Nickel.
Cobalt.
Antimoine.
Bismuth.
Mercure.
Argent.
Or.
Arsenic.
Osmium.
Ruthénium.
Charbon de cornue.
Platine.
Rhodium.
Palladium.
Tellure.
Osmi-iridium.
Or.
Iridium. +

Liquide excitateur : Acide fluorhydrique anhydre $T^{\circ} = -17^{\circ},7$

(G. Gore)

Zinc. —
Etain.
Plomb.
Cadmium.
Indium.
Magnésium.
Cobalt.
Aluminium.
Fer.
Nickel.
Bismuth.
Thallium.
Cuivre.
Iridium.
Argent.
Charbon de cornue.
Or.
Platine.
Palladium. +

Liquide excitateur : Solution de potasse ou de soude

(H. Davy)

Métaux alcalins. —	Fer.
Zinc.	Argent.
Etain.	Palladium.
Plomb.	Or.
Cuivre.	Platine. +

Liquide excitateur : Solution de potasse ou de soude concentrée ou diluée

(Faraday)

Zinc. —	Bismuth.
Etain.	Fer.
Cadmium.	Cuivre.
Antimoine.	Nickel.
Plomb.	Argent. +

Liquide excitateur : Solution de potasse ou de soude D = 1,33

(Pfaff)

Etain. —	Or.
Zinc.	Platine.
Antimoine.	Bismuth.
Plomb.	Acier.
Cuivre.	Argent. +

Liquide excitateur : Solution de potasse

(A. Bennett, 1875)

Zinc. —	Fer doux.
Plomb.	Acier.
Etain.	Or.
Arsenic.	Platine.
Cuivre.	Carbone.
Cobalt.	Argent. +
Nickel.	

Liquide excitateur : Solution d'ammoniaque D = 0,95

(Pfaff)

nc. —	Argent.
ain.	Cuivre. +
mb.	

Liquide excitateur : Solution de chlorure d'ammonium

(POGGENDORFF)

Zinc. —	Antimoine.
Cadmium.	Arsenic.
Manganèse.	Chrôme.
Plomb.	Argent.
Etain.	Mercure.
Fer.	Pyrites de cuivre.
Acier.	Tellure.
Uranium.	Or.
Laiton.	Galène.
Fer magnétique.	Coke.
Maillechort.	Platine.
Cobalt.	Plombagine.
Bismuth.	Peroxyde de manganèse. +

Liquide excitateur : Solution de chlorure de sodium

(FECHNER)

Zinc. —	Bismuth.
Plomb.	Cuivre.
Etain.	Argent.
Fer.	Or.
Antimoine.	Platine. +

TABLEAU N° I. *Solutions de chlorure de potassium*

(G. Go

Quantité de Cl K	0,139 °/₀	0,324 °/₀	1,296 °/₀	2,592 °/₀	5,184 °/₀
	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
	Cadmium	Thallium	Cadmium	Aluminium	Cadmium
	Thallium	Aluminium	Thallium	Cadmium	Aluminium
	Aluminium	Cadmium	Aluminium	Thallium	Thallium
	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
	Etain	Plomb	Fer	Plomb	Plomb
	Plomb	Fer	Plomb	Fer	Etain
	Silicium	Etain	Etain	Etain	Fer
	Fer	Cobalt	Silicium	Silicium	Cobalt
	Cobalt	Silicium	Cobalt	Cobalt	Silicium
	Cuivre	Antimoine	Nickel	Antimoine	Antimoine
	Antimoine	Bismuth	Cuivre	Cuivre	Bismuth
	Bismuth	Cuivre	Antimoine	Nickel	Cuivre
	Mercure	Nickel	Bismuth	Bismuth	Nickel
	Nickel	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure
	Tellure	Iridium	Mercure	Argent	Mercure
	Iridium	Mercure	Palladium	Palladium	Or
	Rhodium	Rhodium	Argent	Mercure	Argent
	Palladium	Palladium	Or	Or	Palladium
	Or	Or	Iridium	Platine	Iridium
	Argent	Argent	Platine	Iridium	Platine
	Platine	Platine	Rhodium	Rhodium	Rhodium
	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

divers degrés de concentration. Température = 12,78.

(79)

10,37 °/o	15,55 °/o	20,73 °/o	25,92 °/o	31,10 °/o	Saturée
Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium
Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb
Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain
Fer	Fer	Fer	Fer	Fer	Fer
Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
Silicium	Silicium	Antimoine	Silicium	Silicium	Cuivre
Antimoine	Antimoine	Cuivre	Antimoine	Antimoine	Antimoine
Cuivre	Cuivre	Nickel	Cuivre	Cuivre	Bismuth
Bismuth	Bismuth	Silicium	Nickel	Bismuth	Silicium
Nickel	Nickel	Bismuth	Bismuth	Nickel	Nickel
Tellure	Tellure	Tellure	Tellure	Argent	Argent
Argent	Argent	Argent	Argent	Tellure	Tellure
Mercure	Iridium	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
Palladium	Mercure	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
Iridium	Or	Or	Or	Or	Palladium
Or	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Or
Platine	Platine	Platine	Platine	Platine	Rhodium
Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Platine
Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

TABLEAU N° II. *Solutions de chlorure de potassiu*

(G. G

Quantité de Cl K	0,139 °/.	0,324 °/.	1,296 °/.	2,592 °/.	5,184 °/.
	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Cadmium
	Aluminium	Aluminium	Cadmium	Aluminium	Aluminium
	Cadmium	Cadmium	Aluminium	Cadmium	Thallium
	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb
	Etain	Fer	Fer	Fer	Fer
	Fer	Etain	Etain	Etain	Etain
	Silicium	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
	Cobalt	Silicium	Silicium	Silicium	Etain
	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Bismuth
	Bismuth	Bismuth	Nickel	Bismuth	Silicium
	Cuivre	Cuivre	Bismuth	Cuivre	Cuivre
	Mercure	Nickel	Cuivre	Nickel	Nickel
	Nickel	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure
	Tellure	Iridium	Argent	Argent	Argent
	Iridium	Mercure	Palladium	Mercure	Mercure
	Rhodium	Rhodium	Mercure	Iridium	Iridium
	Palladium	Palladium	Or	Rhodium	Rhodium
	Or	Or	Iridium	Palladium	Or
	Argent	Argent	Rhodium	Or	Palladium
	Platine	Platine	Platine	Platine	Platine
	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

s degrés de concentration. *Température = 37,78.*

10,37 °/₀	15,55 °/₀	20,73 °/₀	25,92 °/₀	31,10 °/₀	Saturée
Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium
Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb
Fer	Fer	Fer	Etain	Etain	Etain
Etain	Etain	Etain	Fer	Fer	Fer
Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
Silicium	Silicium	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine
Antimoine	Antimoine	Silicium	Cuivre	Cuivre	Cuivre
Cuivre	Cuivre	Cuivre	Bismuth	Bismuth	Bismuth
Bismuth	Bismuth	Bismuth	Silicium	Silicium	Silicium
Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Tellure	Tellure	Tellure	Tellure	Argent	Argent
Argent	Argent	Argent	Argent	Tellure	Tellure
Iridium	Iridium	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
Mercure	Mercure	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
Palladium	Palladium	Or	Or	Or	Or
Or	Rhodium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium
Platine	Or	Platine	Platine	Rhodium	Platine
Rhodium	Platine	Rhodium	Rhodium	Platine	Rhodium
Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

TABLEAU N° III. *Solutions de bromure de potassium*

(G. Go

Quantité de Br K	0,139 °/o	0,324 °/o	1,296 °/o	2,592 °/o	5.184 °/o	10,37 °/o	15,55
	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magné
	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
	Thallium	Thallium	Thallium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmi
	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Thallium	Thallium	Thallium	Thalliu
	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Aluminiu
	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Indium
	Fer	Fer	Fer	Fer	Plomb	Plomb	Plomb
	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Fer	Fer	Fer
	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain
	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimo
	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Cuivre
	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Silicium
	Nickel	Nickel	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Bismuth
	Tellure	Cuivre	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
	Cuivre	Tellure	Argent	Argent	Argent	Argent	Argent
	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
	Argent	Argent	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure
	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladiu
	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
	Rhodium	Or	Or	Or	Or	Or	Or
	Or	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Platine	Rhodium	Platine
	Platine	Platine	Platine	Platine	Rhodium	Platine	Rhodiun
	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

vers degrés de concentration. Température = 12,78.

9)

),73 °/₀	25,92 °/₀	31,10 °/₀	36,28 °/₀	41,47 °/₀	46,65 °/₀	Saturée
ıgnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
ıc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
ıdmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
ıallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium
[illegible]	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
dium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Plomb
omb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Indium
:r	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain
ain	Fer	Fer	Fer	Fer	Fer	Fer
ɔbalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cuivre	Cuivre	Cuivre
ıivre	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Cobalt	Cobalt	Cobalt
ıtimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine
licium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium
ismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth
ickel	Nickel	Argent	Argent	Argent	Argent	Argent
rgent	Argent	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
lercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
ellure	Tellure	Tellure	Tellure	Palladium	Palladium	Palladium
alladium	Palladium	Palladium	Palladium	Tellure	Or	Or
·idium	Iridium	Or	Or	Or	Tellure	Tellure
ır	Or	Platine	Platine	Platine	Platine	Platine
'atine	Platine	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
:hodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium
:harbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

TABLEAU N° IV. *Solutions de bromure de potassium*

(G. GOR

Quantité de Br K	0,139 °/o	0.324 °/o	1,296 °/o	2,592 °/o	5,184 °/o	10.37 °/o	15,55 °/
	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnési
	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Cadmium	Cadmium	Cadmiur
	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Thallium	Thallium	Thallium
	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Aluminium
	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Indium
	Plomb	Plomb	Fer	Antimoine	Plomb	Plomb	Plomb
	Etain	Fer	Plomb	Fer	Fer	Fer	Etain
	Fer	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Fer
	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoi
	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Cuivre
	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Cuivre	Silicium
	Nickel	Nickel	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Bismuth	Bismuth
	Tellure	Cuivre	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
	Cuivre	Tellure	Argent	Argent	Argent	Argent	Argent
	Argent	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
	Mercure	Argent	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure	Tellure
	Iridium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Paliadiun
	Palladium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Or	Iridium
	Rhodium	Or	Or	Or	Or	Iridium	Or
	Or	Rhodium	Platine	Rhodium	Platine	Rhodium	Rhodium
	Platine	Platine	Rhodium	Platine	Rhodium	Platine	Platine
	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

ivers degrés de concentration. *Température = 37,78.*

79)

20,73 °/.	25,92 °/.	31,10 °/.	36,28 °/.	41,47 °/.	46,65 °/.	Saturée
Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium	Magnésium
Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc	Zinc
Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium
Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb	Plomb
Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain	Etain
Fer	Fer	Fer	Fer	Fer	Fer	Fer
Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cuivre	Cuivre	Cuivre
Cuivre	Cuivre	Cuivre	Cuivre	Cobalt	Cobalt	Cobalt
Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine	Antimoine
Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium	Silicium
Bismuth	Bismuth	Bismuth	Bismuth	Argent	Bismuth	Argent
Nickel	Nickel	Argent	Argent	Bismuth	Argent	Bismuth
Argent	Argent	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure	Mercure
Tellure	Tellure	Tellure	Tellure	Palladium	Palladium	Palladium
Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Tellure	Or	Or
Or	Or	Or	Or	Or	Tellure	Tellure
Platine	Platine	Platine	Iridium	Platine	Platine	Platine
Iridium	Iridium	Iridium	Platine	Iridium	Iridium	Iridium
Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium
Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon

TABLEAU N° V. *Solutions d'iodure de potassium à*

(G. GORE,

Quantité de I K	0,139 °/₀	0,324 °/₀	1,296 °/₀	2,592 °/₀	5,184 °/₀	10,37 °/₀	15,55 °/₀	20,73 °/₀	25,92 °/₀
	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga
	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl
	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
	In	In	In	In	In	In	In	In	In
	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Cu	Cu	Cu
	Sb	Sb	Cu	Cu	Cu	Cu	Co	Ag	Sb
	Cu	Cu	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Co	Ag
	Si	Si	Si	Si	Ag	Ag	Ag	Sb	Co
	Bi	Bi	Ag	Ag	Si	Hg	Hg	Hg	Hg
	Ni	Ag	Bi	Hg	Hg	Si	Si	Si	Bi
	Ag	Ni	Ni	Bi	Bi	Bi	Bi•	Bi	Si
	Hg	Hg	Hg	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd
	Au	Au	Te	Au	Au	Au	Te	Te	Au
	Te	Te	Au	Te	Te	Te	Au	Au	Te
	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
	Rh	Rh	Kh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C	C	C

rs degrés de concentration. Température = 15,56.

0 °/o	36,28 °/o	41,47 °/o	46,65 °/o	51,84 °/o	64,80 °/o	77,76 °/o	103,6 °/o	129,6 °/o	Saturée
	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga
	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl
	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
	In	In	In	In	In	In	In	In	In
	Fe	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
	Cu	Cu	Cu	Cu	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
	Ag	Ag	Ag	Ag	Fe	Fe	Hg	Hg	Sb
	Co	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Fe	Sb	Fe
	Sb	Co	Co	Hg	Hg	Hg	Sb	Fe	Hg
	Hg	Hg	Hg	Co	Co	Co	Bi	Co	Co
	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Co	Bi	Bi
	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Au	Pd	Pd
	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Pd	Te	Te
	Te	Pt	Te	Te	Te	Pt	Te	Au	Au
	Pt	Te	Pt	Pt	Pt	Te	Pt	Pt	Pt
	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C	C	C

TABLEAU N° VI. *Solutions d'iodure de potassium*

(G. G

Quantité de IK	0,139 °/₀	0,324 °/₀	1,296 °/₀	2,592 °/₀	5,184 °/₀	10,37 °/₀	15,55 °/₀	20,73 °/₀	25,92
	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl
	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Su
	In	In	In	In	In	In	In	In	In
	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Cu	Cu
	Sb	Sb	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Co	Co
	Cu	Cu	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb
	Si	Si	Si	Ag	Si	Ag	Ag	Ag	Ag
	Bi	Ag	Ag	Si	Ag	Hg	Hg	Hg	Hg
	Ni	Ni	Hg	Bi	Bi	Si	Bi	Bi	Bi
	Ag	Bi	Bi	Hg	Hg	Bi	Si	Si	Si
	Hg	Hg	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd
	Au	Au	Te	Te	Au	Au	Te	Au	Au
	Te	Te	Au	Au	Te	Te	Au	Te	Te
	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C	C	C

ivers degrés de concentration. *Température = 37,78.*

79)

11.10 °/₀	36,28 °/₀	41,47 °/₀	46,65 °/₀	51,84 °/₀	64,80 °/₀	77,76 °/₀	103,6 °/₀	129,6 °/₀	saturée
Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl
Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn	Sn
In	In	In	In	In	In	In	In	In	In
Fe	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
Cu	Cu	Cu	Cu	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Co	Co	Ag	Ag	Fe	Fe	Fe	Sb	Fe	Sb
Sb	Ag	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Fe	Hg	Fe
Ag	Sb	Co	Co	Hg	Hg	Hg	Hg	Sb	Hg
Hg	Hg	Hg	Hg	Co	Co	Co	Co	Co	Co
Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd
Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Te	Te
Te	Te	Te	Te	Te	Te	Pt	Te	Au	Au
Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Te	Pt	Pt	Pt
Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

TABLEAU N° VII. *Solutions de cyanure de potassium*

(G. GOR

Quantité de Cy K	0,139 °/₀	0,324 °/₀	1,296 °/₀	2,592 °/₀	5,184 °/₀	10,37 °/₀	15.55 °/₀	20,75 °
	Mg	Al	Mg	Mg	Al	Al	Al	Mg
	Zn	Mg	Zn	Zn	Mg	Zn	Zn	Al
	Al	Zn	Al	Al	Zn	Cu	Mg	Zn
	Cd	Cu	Cu	Cu	Cu	Mg	Cu	Cu
	Cu	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Sn	Sn	Au	Au	Pd	Au	Ag	Au
	Tl	Co	Ag	Pd	Ag	Pd	Au	Pd
	Pb	Ni	Sn	Ag	Au	Ag	Pd	Ag
	Co	Ag	Co	Co	Co	Ni	Ni	Ni
	In	In	Ni	Ni	Ni	Co	Hg	Sn
	Au	Au	Pd	Sn	Pb	Pb	Co	Pb
	Ag	Tl	Tl	Tl	Tl	Tl	Sn	Co
	Sb	Hg	Pb	Pb	Hg	Hg	Pb	Hg
	Ni	Pb	In	Hg	Sb	Sb	In	Tl
	Hg	Si	Sb	In	Sn	Sn	Tl	In
	Pd	Fe	Hg	Sb	In	In	Sb	Sb
	Fe	Pt	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Te
	Bi	Pd	Te	Fe	Te	Te	Te	Bi
	Pt	Sb	Fe	Si	Si	Fe	Fe	Si
	Te	Bi	Si	Te	Ir	Ir	Si	Fe
	Si	Ir	Pt	Pt	Fe	Si	Ir	Ir
	Ir	Te	Ir	Ir	Pt	Pt	Pt	Pt
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C	C

rs *degrés de concentration.* *Température = 12,78*

2 °/o	31,10 °/o	36,28 °/o	41,47 °/o	46,65 °/o	51,84 °/o	64,80 °/o	Saturée
	Mg	Mg	Mg	Mg	Zn	Zn	Zn
	Zn	Zn	Zn	Zn	Cu	Mg	Cu
	Cu	Cu	Cu	Cu	Mg	Cu	Mg
	Al	Al	Al	Al	Cd	Cd	Cd
	Cd	Cd	Cd	Cd]	Al	Al	Al
	Au	Ag	Ag	Ag	Pd	Pd	Pd
	Ag	Au	Au	Au	Ni	Ag	Au
	Pd	Pd	Ni	Ni	Au	Au	Ag
	Ni	Ni	Pd	Pd	Ag	Ni	Ni
	Sn	Sn	Hg	Sn	Sn	Sn	Sn
	Hg	Hg	Sn	Hg	Pb	Hg	Hg
	Pb	Pb	Pb	Pb	Co	Pb	Co
	Co	Co	Co	Co	Hg	Co	Pb
	Sb	Tl	Sb	Tl	Tl	Tl	In
	Tl	Sb	Tl	Sb	Sb	In	Tl
	In	In	In	In	In	Sb	Te
	Te	Te	Te	Te	Te	Te	Sb
	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
	Si	Si	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Fe	Fe	Si	Si	Si	Si	Si
	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C

TABLEAU N° VIII. *Solutions de cyanure de potassium*

(G. Gc

Quantité de Cy K	0,139 °/o	0,324 °/o	1,296 °/o	2,592 °/o	5,184 °/o	10,37 °/o	15,55 °/o	20,7
	Mg	Mg	Mg	Mg	Zn	Zn	Al	Mg
	Al	Zn	Zn	Zn	Al	Al	Zn	Zn
	Zn	Cd	Al	Al	Mg	Mg	Cu	Al
	Cd	Al	Cd	Cu	Cu	Cu	Mg	Cu
	Cu	Co	Cu	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Sn	Cu	Sn	Pd	Pd	Pd	Au	Pd
	Pb	Ni	Pd	Sn	Ni	Au	Pd	Au
	Tl	Sn	Au	Au	Au	Ni	Ag	Sn
	Pd	In	Ag	Ag	Ag	Ag	Ni	Ag
	In	Au	Co	Co	Co	Pb	Sn	Ni
	Au	Tl	Ni	Ni	Pb	Co	Co	Co
	Ag	Ag	Tl	Pb	Tl	Tl	Pb	Pb
	Ni	Pb	Pb	Hg	Sn	Hg	Hg	Hg
	Co	Pd	In	Tl	Hg	Sn	Tl	Tl
	Hg	Hg	Sb	In	Sb	Sb	Sb	Sb
	Sb	Si	Hg	Sb	In	In	In	Bi
	Fe	Sb	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	In
	Bi	Bi	Fe	Si	Si	Te	Te	Te
	Si	Fe	Te	Te	Fe	Fe	Fe	Fe
	Te	Te	Si	Fe	Pt	Si	Si	Si
	Ir	Ir	Ir	Pt	Te	Ir	Pt	Pt
	Pt	Pt	Pt	Ir	Ir	Pt	Ir	Ir
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C	C

rs degrés de concentration. Température = 37,87.

2 °/o	31,10 °/o	36,28 °/o	41,47 °/o	46,65 °/o	51,84 °/o	64,80 °/o	Saturée
	Mg	Zn	Zn	Mg	Zn	Zn	Zn
	Al	Mg	Mg	Zn	Mg	Cu	Cu
	Zn	Cu	Al	Al	Cu	Al	Al
	Cu	Al	Cu	Cu	Al	Mg	Mg
	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
	Pd	Pd	Pd	Pd	Au	Au	Sn
	Sn	Sn	Au	Ag	Pd	Sn	Pd
	Au	Au	Sn	Sn	Ni	Pd	Au
	Ag	Ag	Ag	Au	Sn	Ni	Ag
	Ni	Ni	Ni	Ni	Ag	Ag	Ni
	Hg	Hg	Hg	Pb	Pb	Hg	Hg
	Pb	Co	Pb	Hg	Hg	Co	Co
	Tl	Pb	In	Co	Tl	Sb	Pb
	Co	Tl	Tl	Tl	In	Pb	Tl
	Sb	Sb	Sb	In	Co	Tl	In
	In	In	Co	Sb	Sb	In	Sb
	Te	Bi	Bi	Fe	Fe	Fe	Bi
	Bi	Te	Te	Bi	Bi	Bi	Fe
	Fe	Fe	Fe	Te	Te	Te	Te
	Si	Si	Si	Si	Pt	Si	Si
	Pt	Pt	Pt	Pt	Si	Pt	Pt
	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir	Ir
	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
	C	C	C	C	C	C	C

Liquide excitateur : 1 partie de cyanure de potassium dans 8 parties d'eau

(POGGENDORFF)

Zinc amalgamé. —	Plomb.
Zinc.	Mercure.
Cuivre.	Palladium.
Cadmium.	Bismuth.
Etain.	Fer.
Argent.	Platine.
Nickel.	Cast—iron.
Antimoine.	Coke. +

Liquide excitateur : 1 p. de cyanoferrure de potassium + 8 p. d'eau

(POGGENDORFF)

Zinc. —	Nickel.
Cadmium.	Fonte de fer.
Plomb.	Fer malléable.
Cuivre.	Palladium.
Antimoine.	Argent.
Etain.	Charbon.
Bismuth.	Platine. +

Liquide excitateur : Solution diluée de sulfhydrate de potassium

(H. DAVY)

Zinc. —	Argent.
Etain.	Platine.
Cuivre.	Palladium.
Fer.	Or.
Bismuth.	Charbon. +

Liquide excitateur : Solution jaune de sulfure de potassium

(FARADAY)

Cadmium. —	Argent.
Zinc.	Plomb.
Cuivre.	Bismuth.
Etain.	Nickel.
Antimoine.	Fer. +

Liquide excitateur : Solution diluée de pentasulfure de potassium

(FARADAY)

Zinc. —	Plomb.
Cuivre.	Antimoine.
Cadmium.	Nickel.
Etain.	Bismuth.
Argent.	Fer. +

Liquide excitateur : Solution étendue de fluorure d'argent

(G. GORE)

Aluminium. —	Platine.
Magnésium.	Argent.
Silicium.	Palladium.
Iridium.	Tellure.
Rhodium.	Or. +
Charbon de bois *(lignum vitæ)*.	

Liquide excitateur : Acide borique à l'état de fusion

(G. GORE)

Fer. —	Or.
Silicium.	Cuivre.
Carbone.	Argent. +
Platine.	

Liquide excitateur : Acide phosphorique à l'état de fusion

(G. GORE)

Zinc. —	Argent.
Fer.	Platine. +
Cuivre.	

Liquide excitateur : Hydrate de potassium à l'état de fusion

(G. GORE)

Silicium. —	Plomb.
Aluminium.	Carbone.
Zinc.	Platine.
Fer.	Argent. +

Liquide excitateur : Carbonate de potassium à l'état de fusion

(G. Gore)

Silicium. —	Cuivre.
Fer.	Argent.
Zinc.	Platine. +
Carbone.	

Liquide excitateur : Chlorure de potassium à l'état de fusion

(G. Gore)

Aluminium. —	Cuivre.
Zinc.	Argent.
Fer.	Platine. +

Liquide excitateur : Fluorure de potassium à l'état de fusion

(G. Gore)

Palladium. —	Platine.
Or.	Iridium. +

Liquide excitateur : Fluorure d'argent à l'état de fusion

(G. Gore)

Argent. —	Palladium.
Platine.	Or. +
Charbon de bois (*lignum vitæ*).	

Liquide excitateur : Azotate d'ammonium à l'état de fusion

(G. Gore)

Magnésium. —	Aluminium.
Zinc.	Fer.
Plomb.	Silicium.
Cuivre.	Charbon.
Argent.	Platine. +
Etain.	

POSITION DE L'ALUMINIUM DANS LA SÉRIE VOLTAÏQUE (WHEATSTONE, 1855)

L'aluminium plongé dans une dissolution de potasse est positif par rapport au zinc (1), et négatif par rapport aux métaux suivants :

Cadmium.	Fer.
Etain.	Cuivre.
Plomb.	Platine.

Le couple le plus constant est : Aluminium - cuivre. Les autres métaux associés à l'aluminium se polarisent rapidement.

L'aluminium plongé dans une solution d'acide chlorhydrique est positif par rapport au zinc et au cadmium, et négatif par rapport aux métaux suivants :

Cuivre.	Fer.
Etain.	Platine.
Plomb.	

Le couple le plus constant est : Aluminium - cuivre.

Avec l'acide azotique dilué, l'aluminium est positif par rapport aux métaux suivants :

Zinc.	Plomb.
Cadmium.	Fer.
Etain.	

Avec le zinc, le courant est très fort ; avec les autres métaux, il est au contraire très faible.

(1) Il est à remarquer qu'une solution de potasse agit plus énergiquement et avec un plus fort dégagement d'hydrogène sur l'aluminium que sur le zinc.

Avec l'acide sulfurique étendu, l'aluminium est positif par rapport à (1) :

Zinc.	Etain.
Cadmium.	Fer.

Associé au plomb, l'aluminium ne donne pas de courant.

Le cuivre et le platine sont positifs par rapport à l'aluminium, soit dans l'acide azotique, soit dans l'acide sulfurique étendus.

D'après Wheatstone, l'aluminium n'occuperait pas toujours la même place dans la série voltaïque.

Ces variations seraient dues, suivant Heeren (1855), à une sorte de *passivité* de ce métal produite, soit par une couche mince d'oxyde, soit par un dépôt d'hydrogène.

En effet, Buff (1857) a montré que l'aluminium devient passif (?) lorsqu'on le plonge dans l'acide azotique, quel que soit son état de concentration.

ZINC AMALGAMÉ

La propriété singulière dont jouit le zinc amalgamé de n'être pas attaqué par l'acide sulfurique étendu d'eau, est due à l'adhérence de l'hydrogène sur la lame plongée dans la solution acide.

(1) Quand la surface est propre, l'aluminium plongé dans l'acide phosphorique dilué ou l'eau ordinaire est négatif par rapport au fer, au cuivre, à l'argent ou au platine. Mais la polarisation peut modifier ces propriétés, ce qui explique pourquoi Wheatstone a trouvé des résultats différents (Buff 1857).

De la Rive (1843) constata, en effet, que le zinc amalgamé, plongé dans de l'eau acidulée par $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique en volume, cesse bientôt d'être attaqué quand on opère à la pression ordinaire; que, si l'on fait le vide au-dessus de ce liquide, les bulles d'hydrogène se dégagent de nouveau en abondance; et que si on rend l'air dans l'appareil, les bulles de gaz, encore adhérentes aux métaux, s'aplatissent aussitôt et l'action chimique s'arrête.

Si on plonge dans l'eau acidulée une lame de zinc ordinaire et une lame de zinc amalgamé, et qu'on les fasse communiquer au moyen d'un fil de cuivre, la lame amalgamée se comporte comme le zinc, et l'autre comme le cuivre dans un couple voltaïque ordinaire. Ainsi, la lame de zinc amalgamé se conduit comme un métal plus vivement attaqué par l'eau acidulée que le zinc ordinaire (1).

Robb (1883) a montré cependant que si l'on prend soin d'employer du zinc pur, obtenu par voie galvanoplastique, ainsi que des solutions de sulfate qui ont séjourné sur du carbonate de zinc et qui ont été ainsi privées de tout acide libre, le couple zinc-zinc ^{Hg} ne présente plus de f. é-m. sensible.

L'élément cadmium-cadmium ^{Hg}, solution de sulfate de cadmium, présente au contraire une f. é-m. sensible. Le cadmium pur s'y dissout et se porte, par l'effet du courant, sur le cadmium amalgamé.

Ajoutons que, d'après les expériences de Regnauld, il résulte que l'amalgamation du zinc se produit avec absorption de chaleur, tandis que celle du cadmium a lieu avec dégagement de chaleur.

(1) Ce fait fut découvert par Davy en 1826.

Influence de l'amalgamation sur la force électro-motrice des métaux. — Wheatstone et Regnault ont trouvé que la proportion du métal contenue dans un amalgame n'affecte pas la f. é-m. des couples dont l'amalgame fait partie.

Cependant Gaugain (1856) a observé que, pour certains couples, il n'en est pas ainsi.

Soit le couple à un seul liquide zinc-mercure, sulfate de zinc.

Le zinc est négatif par rapport au mercure, et la f. é-m. du couple dépasse 1 volt quand le mercure est pur. Mais, si l'on introduit graduellement dans le mercure des quantités croissantes de zinc, la f. é-m. du couple va en diminuant rapidement et devient nulle pour une certaine proportion de zinc, qui est très minime ; si l'on augmente un peu cette proportion, la f. é-m. change de signe, l'amalgame devient négatif par rapport au zinc, et la valeur absolue de la f. é-m. va en augmentant avec la proportion du zinc, tant que cette proportion ne dépasse pas une certaine limite ; au-delà de cette limite, les nouvelles quantités de zinc introduites ne font plus varier la f. é-m., laquelle est alors voisine de 0,05 volt.

Soit maintenant le couple cadmium-amalgame de cadmium, sulfate de cadmium ; dans cette classe de couples, la direction du courant est indépendante des proportions de l'amalgame ; le cadmium est toujours négatif ; mais la f. é-m. peut varier dans des limites assez étendues, depuis 0,025 de volt (amalgame solide) jusqu'à 0,16 volt (mercure pur).

$\overset{-}{\text{Zinc}}$-$\overset{+}{\text{mercure}}$, sulfate de zinc.....	1,08 volt
$\overset{+}{\text{Zinc}}$-$\overset{-}{\text{amalgame}}$ de zinc liquide, sulfate de zinc..	0,05
$\overset{+}{\text{Zinc}}$-$\overset{-}{\text{amalgame}}$ de zinc solide, sulfate de zinc...	0,04
$\overset{-}{\text{Cadmium}}$-amalgame de cadm. solide sulf. de cadm.	0,025
Cadmium-mercure, solide, sulfate de cadmium.	0,16 (Gaugain)

La propriété singulière dont jouit le zinc amalgamé serait due à l'adhérence de l'hydrogène sur la lame mise en expérience (De La Rive, 1843, et d'Almeida, 1867).

Amalgamation du zinc. — On prend cinq parties de plomb et une de mercure ; on fait fondre le plomb et, quand il est fondu, on le recouvre d'une couche grasse de suif et de résine ; on le laisse refroidir, puis on verse le mercure, on agite le mélange, et lorsqu'il est complètement refroidi, on obtient une espèce de pâte qui a la consistance de la cire molle, et avec laquelle on recouvre en frottant avec une brosse les zincs à amalgamer (Vergnes).

On peut aussi amalgamer les zincs, en les frottant avec de l'amalgame de sodium en présence de l'eau légèrement acidulée (Colletet).

Brandely (1860) verse dans le vase de la pile qui reçoit le zinc quelques gouttes de mercure. L'amalgamation ne se produit que sous l'influence du courant.

On obtient une très bonne amalgamation des zincs, en les frottant avec une brosse imprégnée d'une pâte formée de bisulfate de mercure, de sable fin et d'acide sulfurique étendu (D. Tommasi).

Berjot immerge les zincs dans une solution concentrée

de nitrate mercurique, additionnée de son volume d'acide chlorhydrique.

Fer amalgamé. — On obtient le fer amalgamé en chauffant le fer dans un vase de porcelaine avec un mélange de 12 parties de mercure, 1 p. de zinc, 2 p. de sulfate de fer, 12 p. d'eau et 1,5 d'acide chlorhydrique (Bœttger).

L'amalgamation du fer a lieu avec absorption de chaleur.

Lecyre a indiqué le procédé suivant. Sur du fer nettoyé avec soin on verse une solution de chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la formation d'une mince couche de cuivre sur le fer. On plonge alors celui-ci dans une solution de chlorure mercurique additionnée d'acide chlorhydrique (1).

Force électro-motrice des métaux amalgamés. (Voir *Piles à un seul électrolyte liquide*).

(1) Ne serait-ce pas uniquement le cuivre qui subirait l'action du mercure ? (D. T.)

USURE DES ZINCS DIVERSEMENT PRÉPARÉS

IMMERGÉS DANS DIVERSES LIQUEURS (E. Reynier, 1884)

		Durée des expériences	Mesure moyenne en milligrammes par heure et par centimètre carré		
		heures	Zinc ordinaire	Zinc amalgamé à la surface	Zinc amalgamé dans la masse
Eau	900 cm 3	1	990	»	»
Acide sulfur. ord. à 66 degrés	100 cm 3	72	»	18	2,2
Eau	900 cm 3	1	639	»	»
Acide sulf. au soufre 66 degrés	100 cm 3	96	»	0,09	0,1
Eau	900 cm 3	1	78	»	»
Acide sulf. ord. prép. à l'huile,		3	307	»	»
par le procédé d'Arsonval	100 cm 3	72	»	0,2	0,27
Eau	900 cm 3	1	1265	»	»
Acide sulf. ord. 66 degrés	100 cm 3	24	»	4	2,7
Azotate de sodium	50 g.	48	»	24	8,7
Eau	900 cm 3	21	67	0,14	0,76
Acide sulf. ord. à 66 degrés	100 cm 3	93	»	0,71	0,62
		237	»	0,61	0,46
Sulfate d'ammonium	50 g.	434	»	0,55	0,40
Eau	1000 g.	24	28	»	»
Bisulfate de potassium	100 g.	72	»	0,09	0,04
Eau 1000 g. Bisulf de potass.	100 g.	24	21,7	Inappréciable	Inappréciable
Sulfate d'ammonium	50 g.	72	»		
Eau 900 g. Ac. sulf. à 66 degrés	100 cm 3	1	1566	1415	»
Sulfate de cuivre	50 g.	130 m.	»	»	798
Eau	1000 g.	24	39	15	19
Sulfate de cuivre	150 g.	48	»	26	28
Eau	1250 g.	30 m.	2603	»	»
Bichromate de potassium	200 g.	130 m.	»	634	»
Acide sulfur. ord. à 66 degrés.	470 g.	3	»	»	445
Acide chlorhydrique du comm.		15 m.	6555	»	»
		24	»	61	11
Eau	800 cm 3	1	1519	»	»
Acide chlorhydrique du comm,	200 cm 3	72	»	0,87	0,3

E. Reynier fait suivre ce tableau des observations suivantes.

Le zinc allié au mercure est, en général, meilleur que le zinc amalgamé, surtout dans les expériences de longue durée. Sur le zinc amalgamé la première couche superficielle est riche en mercure ; mais, à mesure que l'attaque gagne des couches plus profondes, la proportion de mercure diminue, et aussi la production obtenue. C'est le contraire qui a lieu avec l'alliage, lequel s'enrichit visiblement en mercure à mesure que son poids diminue.

La présence de l'acide azotique libre (dans les mélanges eau acidulée et azotate de sodium) augmente considérablement l'attaque des zincs.

L'utilité de l'amalgamation du zinc, dans les couples du genre Daniell, a été souvent contestée : l'expérience démontre que le mercure réduit la perte de moitié dans une solution de sulfate de cuivre à 15 pour 100.

Dans le mélange chromique, le zinc amalgamé perd vite son éclat pour prendre une teinte noirâtre, tandis que l'alliage devient de plus en plus brillant jusqu'à usure complète.

Couches électriques limites. — Pour le zinc et le cuivre, W. Thomson a trouvé $\frac{1}{30\,000\,000}$ de millimètre, soit moins de la dix-millième partie de la longueur d'onde de la lumière jaune.

Kohlrausch a essayé de déterminer l'épaisseur des couches électriques à la surface de séparation, eau-acidulée-platine, en mesurant la capacité de polarisation d'un voltamètre à électrodes de platine. Il a trouvé $\frac{1}{2\,475\,000}$ de millimètre, en admettant que la f. é-m. de polarisation soit la même sur les deux électrodes. Ce nombre devrait

être réduit de moitié, si l'on considérait la polarisation de l'une des électrodes comme négligeable.

S'il était possible de séparer deux lames métalliques sans que les couches électriques en regard sur leur face de contact se réunissent, elles se trouveraient portées à un potentiel extrêmement élevé. Helmholtz a fait le calcul pour une lame de cuivre et une lame de zinc de 0,1 m. de rayon, en admettant que l'épaisseur de la couche électrique soit de $\frac{1}{1\,000\,000}$ de millimètre et que la lame de cuivre communique avec le sol. La lame de zinc, transportée à une distance infinie, acquerrait un potentiel 39 270 000 fois plus considérable que son potentiel primitif; elle pourrait fournir une étincelle de 8,91 m. de longueur.

Action du poussier de charbon tassé autour des électrodes en charbon. — Le charbon de cornue peut, sous certaines conditions, développer une f. é-m. qui n'existe pas au même degré pour tous les charbons, mais qui varie peu pour un charbon donné, quand on ne change pas ses conditions physiques.

En broyant deux des charbons les plus électropositifs et deux des charbons les plus électronégatifs avec de l'eau, de façon à faire deux mixtures qui servaient à entourer alternativement les deux charbons servant d'électrodes, on a pu constater que la mixture de charbon, tassée autour d'une électrode de la même matière, a pour effet, au début, de rendre négatif le charbon, s'il est positif, ou d'augmenter la polarité négative s'il la possède déjà ; mais, au bout d'un quart d'heure environ, cet effet fait place à un autre qui se produit en sens contraire, et alors le charbon devient fortement positif

s'il est négatif, ou encore plus positif s'il a déjà cette polarité (polarité positive, celle qui fournit au circuit extérieur l'électricité positive).

Cet effet est général, quelle que soit d'ailleurs la polarité de la mixture, et se conserve momentanément, après même que cette mixture n'entoure plus le charbon. On comprend facilement, d'après cela, pourquoi les piles dont le charbon est entouré de poussier de la même matière ont une f. é-m. supérieure (Du Moncel).

Suivant Leclanché, l'effet plus avantageux de la poudre grossière de charbon tiendrait à ce que, le charbon finement pulvérisé opposant une résistance beaucoup plus grande à la transmission du courant que la poudre grossière, les effets de la polarisation avec la poudre fine se porteraient plutôt sur la lame de charbon que sur la poussière charbonnée, tandis que l'inverse aurait lieu avec la poudre grossière. Les effets de polarisation, au bout d'un quart d'heure, seraient plus grands avec la poudre fine qu'avec la poudre grossière, dans le rapport de 0,300 à 0,082.

Echauffement des piles. — La chaleur se répartit dans les différentes parties du circuit, proportionnellement à leur résistance.

1° Si $R = r$, toute la chaleur se répartit par parties égales entre la pile et le circuit (1);

2° Si $R > r$, toute la chaleur sera appliquée à échauffer le fil;

3° Si $R < r$, toute la chaleur sera appliquée à échauffer la pile.

(1) R = Résistance de circuit extérieur,
r = » intérieure de la pile.

Mais dans ce dernier cas la résistance de la pile diminue.

Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles (1). — Bleckrode (1870) plongeait deux électrodes du même métal dans deux vases contenant un sel de ce métal, réunis par un siphon. L'un de ces vases était maintenu à une température à peu près constante, tandis que l'autre était échauffé progressivement.

Dans quelques cas, la f. é-m. est proportionnelle à la différence des températures : c'est ce qui arrive pour les couples

Froid.		Chaud.
Cuivre, sulfate de cuivre.	—	Cuivre, sulfate de cuivre.
Cuivre, azotate de cuivre.	—	Cuivre, azotate de cuivre,
Zinc Hg, sulfate de zinc.	—	Zinc Hg, sulfate de zinc.
Zinc Hg, chlorure de zinc.	—	Zinc Hg, chlorure de zinc.

mais il en est rarement ainsi.

En général, le courant va, à travers le siphon, du vase froid au vase échauffé, excepté pour les couples

Froid.		Chaud.
Argent, azotate d'argent.	—	Argent, azotate d'argent.
Argent, acétate d'argent.	—	Argent, acétate d'argent.

où il est de sens contraire.

Dans d'autres cas, le courant change de signe. Ainsi, quand le zinc amalgamé plonge dans une solution de cyanure double de zinc et de potassium, le courant est d'abord positif, ou va du froid au chaud, puis change de signe quand la différence des températures dépasse

(1) Faraday (1840), Wild (1858) et Lindig (1868) se sont occupés avant Bleckrode de cette même question.

30°; il en est de même à 53° pour l'argent, dans le cyanure double d'argent et de potassium.

Le plomb, dans l'azotate de plomb, est encore plus singulier : le couple est d'abord négatif, le courant va du chaud au froid, puis il change de signe, quand la différence de température dépasse 21°, pour changer encore une fois et devenir négatif quand cette différence atteint 51°.

Changements qu'éprouve la force électro-motrice des combinaisons galvaniques par l'effet de la chaleur. — A. Voller (1873) a constaté que la f. é-m. augmente d'environ 5 pour cent entre 0° et 100°, au contact du platine et de l'acide azotique, au contact du zinc et de l'acide sulfurique, et de 17 pour cent entre 21° et 78° au contact du cuivre et du chlorure de sodium. Au contraire, les combinaisons (zinc-sulfate de zinc) (zinc-chlorure de sodium) donnent une diminution de 8 pour cent entre 28° et 90°; la combinaison (cuivre-sulfate de cuivre) de 0,43 pour cent, entre 22° et 91°, et (cuivre-sulfate de zinc) de 0,83 pour cent entre 25° et 80°.

B. Lenz (1869) a observé que les propriétés électromotrices du fer électrolytique changent par l'action de la chaleur. Le fer chauffé se rapproche beaucoup plus du cuivre. En effet, un couple fer (chauffé) et zinc placé dans de la potasse, a produit la même déviation (+ 114°) du galvanomètre qu'un couple cuivre et zinc, tandis qu'un couple de zinc et de fer (non chauffé) a produit une déviation plus faible (+ 91°); un couple formé de fer chauffé et de fer non chauffé a produit, dans les mêmes circonstances, une déviation de − 6°.

Influence des diaphragmes poreux. — J. Regnauld (1855) a montré que les matières les plus diverses (baudruche, terre de pipe, porcelaine dégourdie d'épaisseurs variées, tubes de bois, etc.) peuvent être employées comme cloisons poreuses, sans que la f. é-m. des couples du type Daniell en soit en rien modifiée.

Viollet (1863) a proposé d'incorporer dans la pâte des vases poreux une certaine quantité de substances organiques, lesquelles, en se détruisant pendant la cuisson, laissent un vase très spongieux et offrant peu de résistance.

D'Arsonval (1881) a obtenu d'excellents cloisonnements, en trempant simplement le zinc dans du collodion normal. Ce collodion, en séchant, forme une membrane sans solution de continuité, qui a l'avantage de résister aux acides.

On augmente à volonté l'épaisseur par des trempes successives.

D'Arsonval a également fait des vases poreux en papier d'amiante, lequel n'offre pas de résistance au passage de l'électricité. Malheureusement, ce papier se désagrège immédiatement dans les acides. On a paré à cet inconvénient en le trempant dans du collodion, ce qui lui donne du corps.

Influence de la lumière sur l'état électrique des métaux en contact avec l'eau ou des dissolutions salines (W. Haukel). — Le cuivre, décapé et poli au tripoli, l'argent, l'étain deviennent négatifs par l'action de la lumière; cette action, presque nulle sous l'influence des rayons rouges, croît avec la réfrangibilité de la lumière employée.

Le cuivre oxydé devient positif d'abord, négatif ensuite, mais la première action est due exclusivement aux rayons peu réfrangibles. Le cuivre oxydé et couvert de sels est positif pour toutes les radiations, mais surtout pour le rouge.

L'argent platiné devient positif pour toutes les radiations, et le platine argenté seulement pour les radiations plus réfrangibles que le rouge; il en est de même du platine, soit neuf, soit qu'il ait déjà été polarisé et nettoyé ou non au tripoli.

Le zinc, amalgamé ou non, propre ou non, est à peu près insensible.

Le cuivre, décapé ou couvert de sa pellicule d'oxyde, devient négatif quand on chauffe l'eau qui le renferme.

D'après Haukel, un métal devient négatif quand il se rapproche du platine, et positif quand il se rapproche du zinc.

La f. é-m. d'un élément de pile, cuivre, zinc et eau, augmente ou diminue sous l'influence de la radiation, suivant que le cuivre sera net ou couvert de sels, tandis que l'action de la chaleur seule est toujours d'augmenter la f. é-m.

Influence de la dilution sur la force électromotrice des piles. — Suivant Helmholtz, lorsqu'on emploie dans une pile un sel qui dégage de la chaleur en se dissolvant, la f. é-m. de l'élément doit diminuer avec des solutions de plus en plus concentrées.

H. Jahn (1886) a montré que cette théorie était vraie, au moins pour l'élément

Zinc, chlorure de zinc — chlorure d'argent, Argent (1).

(1) En se dissolvant dans l'eau, le chlorure de zinc dégage 15,54 cal.

On a, en effet, pour les concentrations suivantes :

Cl^2Zn +	100 H^2O	1,0306
—	50 »	1,0171
—	25 »	0,974

Influence de la température et de l'état des métaux sur la force électro-motrice des piles. — Si, dans l'élément Daniell (zinc, sulfate de zinc — sulfate de cuivre, cuivre), on emploie du cuivre laminé ou du cuivre galvanoplastique cristallin, rayé ou bruni, du zinc galvanoplastique, cristallin ou pulvérulent, enfin du zinc amalgamé, la f. é-m est la même dans tous les cas, à $\frac{1}{500}$ près, pourvu qu'on ne l'observe que lorsque les métaux sont bien mouillés (F. M. Raoult).

On a cherché ensuite si la f. é-m. du bismuth, de l'étain et du plomb était la même à l'état solide et à l'état liquide. On a trouvé qu'il n'y avait pas de variation sensible dans la f. é-m. au moment où le bismuth, le plomb et l'étain changeaient d'état (F. M. Raoult, 1869).

RELATION ENTRE L'ÉNERGIE CHIMIQUE ET LA F. E.-M. DE QUELQUES COUPLES VOLTAIQUES

(J. THOMSEN 1880)

Couples voltaïques	Réaction chimique	Chaleur dégagée	Énergie de la combinaison	
			Absolue	Daniell = 1
		calories	calories	
Zinc ..... Acide sulfurique* Sulfate de cuivre. Cuivre	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	50,13	1
	— (Cu, 0, S0³ Aq)	— 55,960		
Zinc ..... Acide sulfurique* Sulfate de cadm. Cadmium	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	16,59	0,33
	— (Cd, 0, S 0³ Aq)	— 89,500		
Zinc ..... Acide chlorhyd.* Chlorure d'argent Argent	+ (Zn, Cl² Aq)	+ 112,810	54,08	1,08
	— (Ag², Cl²)	— 58,760		
Zinc ..... Acide sulfurique* Acide azotique... Charbon	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	96,08	1,92
	— (Az² 0⁴, 0, H² 0)	— 10,010		
Zinc ..... Acide sulfurique* Acide azotique *. Charbon	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	82,81	1,65
	— $\frac{1}{3}$ (Az² 0², 0³, 7 H² 0)	— 23,280		
Zinc ..... Acide sulfurique* Acide chromique Charbon	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	99,780	1,99
	— $\frac{1}{3}$ (Cr² 0³, 0³ Aq)	— 6,300		
Cuivre ..... Acide sulfurique* Acide azotique .. Charbon	+ (Cu, 0, S 0³ Aq)	+ 55,960	45,95	0,92
	— (Az² 0⁴, 0, H² 0)	— 10,010		
Fer ..... Acide chlorhyd.* Chlorure ferrique Charbon	+ (Fe², Cl², Aq)	+ 99,950	44,43	0,89
	— (Fe² Cl⁴, Aq Cl²)	— 55,520		
Zinc ..... Acide sulfurique* Platine	+ (Zn, 0, S 0³ Aq)	+ 106,090	37,73	0,75
	— H² 0	— 68,360		

* Dilué.

RELATION ENTRE L'ÉNERGIE CHIMIQUE

ET L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE DES COUPLES VOLTAÏQUES

(H. Jahn, 1886)

Couples voltaïques	Force électro-motrice à 0°	Energie électriq. en calories	Energie chimiq. en calories	Coefficient de température	Chaleur libre dégagée observée	Chaleur libre dégagée calculée
Cuivre, sulfe de cuiv. + 100 H²O Zinc, sulfate de zinc + 100 H²O	volt 1,0962	50,526	50,110	+ 0,000034	— 0,416	— 0,428
Cuivre, acétate de cuiv. saturé Plomb, acétate de pb + 100 H²O	0,47643	21,96	16,523	+ 0,000385	— 5,437	— 4,844
Argent, chlorure d'argent.... Zinc, chlorure de zinc + 50 H²O	1,0806	47,506	52,17	— 0,000409	+ 4,66	+ 5,148
Argent, chlorure d'argent.... Zinc, chlorure de zinc + 100 H²O	1,0171	46,896	49,082	— 0,000021	+ 2,186	+ 2,644
Argent, chlorure d'argent.... Zinc, chorure de zinc + 25 H²O	0,9740	44,903	47,147	— 0,000202	+ 2,239	+ 2,54
Argent, bromure d'argent.... Zinc, bromure de zinc + 25 H²O	0,84095	38,772	39,936	— 0,000105	+ 1,164	+ 1,334

TABLEAU DES CALORIES PRODUITES
A L'INTÉRIEUR DES PILES TRANSMISSIBLES AU CIRCUIT
(FAVRE)

Piles	Q	Q^1	Q^2
Couple à acide hypochloreux	101,6 cal.	24,0 cal.	125,6 cal.
— de Grove à acide azotique fumant	99,6	5,6	105,4
— de Grove à acide azotique ordinaire	92,8	— 9,8	82,8
— à acide permanganique et acide sulfurique mélangés	78,4	42,8	121,2
— à sulfate mercurique	58,6	16,4	75,0
— de Daniell	47,8	2,0	50,0
— à acide chromique et acide sulfurique mélangés	60,4	56,8	117,2
— à eau oxygénée et acide chlorhydrique	41,6	89,4	131,0
— de Smée à acide chlorhydrique	33,4	1,2	»
— — — bromhydrique	29,8	5,8	»
— — — iodhydrique	29,0	6,6	»
— — — sulfurique	29,8	9,0	»
— à sulfate de cuivre et hydrogène allié au palladium, avec eau acidulée et hydrogène jouant le rôle de métal électro-positif	8,0	11,6	»

Q quantité de chaleur transmissible au circuit représentant l'énergie de la pile.

Q^1 quantité de chaleur confinée dans la pile.

Q^2 quantité de chaleur correspondant à la réduction du liquide dépolarisateur.

On remarquera que le couple qui fournit le plus de chaleur confinée est le couple à eau oxygénée et acide chlorhydrique, ce qui provient d'une combustion d'hy-

drogène qui n'est pas utilisée comme dans les autres couples, c'est-à-dire que cette chaleur ne se transforme pas en énergie électrique. Or, il résulte de ce fait, comme le remarque Favre, une conséquence importante. *C'est que la chaleur mise en jeu pendant la combustion de l'hydrogène réduit dans l'électrolyse, est transmissible ou non transmissible au circuit, suivant la nature du composé qui fournit l'oxygène nécessaire à cette combustion.*

Recherches de D. Tommasi (1882). — 1° On a vu dans le tableau précédent qu'un élément zinc-platine et acide sulfurique dilué dégagerait, d'après Favre, 39 cal., mais que, sur ce nombre, il y en aurait seulement 29,8 cal. qui seraient transmissibles au circuit et qui, par conséquent, doivent représenter l'énergie de la pile. Il en résulterait donc que deux de ces couples ne devraient pas décomposer l'eau.

En effet,

$$29{,}8 \text{ cal.} + 29{,}8 \text{ cal.} < 69 \text{ cal.}$$

Or, D. Tommasi a constaté que la décomposition de l'eau avait lieu, conformément à ce que l'on aurait pu prévoir, si toutes les calories dégagées par ces deux couples eussent été transmises au circuit.

En effet,

$$39 \text{ cal.} + 39 \text{ cal.} > 69 \text{ cal. (Favre)},$$

$$38 \text{ cal.} + 38 \text{ cal.} + 1{,}4 \text{ cal.} > 69 \text{ (1)}.$$

(1) Calculé d'après les dernières données thermiques. La f. é-m. d un couple à zinc amalgamé et acide sulfurique étendu serait supérieure au couple zinc d'environ 0,7 cal.

Si l'eau du voltamètre est acidulée par l'acide chlorhydrique, la décomposition de l'eau a lieu plus facilement, comme il était d'ailleurs aisé de le prévoir, sachant que l'électrolyse de l'acide chlorhydrique étendu absorbe, pour 2 molécules, 66 cal. au lieu de 69. Mais, même dans ce cas, il ne devrait pas y avoir, d'après Favre, d'électrolyse, car

$$29{,}8 \text{ cal.} + 29{,}8 \text{ cal.} < 66 \text{ cal.}$$

2° D'après Favre, deux couples zinc-platine et acide chlorhydrique ne devraient pas décomposer l'eau, si elle est acidulée par SO^4H^2 et devraient l'électrolyser si elle était rendue acide par ClH.

En effet, dans le premier cas on aurait

$$33{,}4 \text{ cal.} + 33{,}4 \text{ cal.} < 69 \text{ (1)},$$

et dans le second cas

$$33{,}4 \text{ cal.} + 33{,}4 \text{ cal.} > 66 \text{ cal.}$$

En fait, deux de ces couples ne décomposent pas l'eau si elle est acidulée par l'acide sulfurique, mais la décomposition a lieu si l'eau est rendue acide par ClH.

3° Suivant Favre, le couple à acide chromique et acide sulfurique mélangés (2) dégagerait 117,3 cal. (3) (2,5

(1) D'après Favre, ce couple dégagerait, en réalité, 34,8 cal., mais il y aurait seulement 33,4 cal. qui seraient transmissibles au circuit.

(2) Ce couple se compose d'un vase extérieur en verre, contenant un zinc amalgamé plongeant dans l'eau acidulée par SO^4H^2 et d'un vase poreux contenant le mélange suivant : acide chromique, 25 g.; eau, 50 cm^3 ; acide sulfurique, 10 cm^3.

(3) L'exactitude de ce chiffre n'a pu être contrôlée par le calcul, car un certain nombre de données thermiques font défaut.

volts), mais 62,5 cal. (1,35 volt) seraient seulement transmissibles au circuit.

Il en résulterait donc qu'un seul couple à acide chromique ne devrait pas décomposer l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

En fait, si l'électrode positive de cet élément est en platine, l'eau n'est pas décomposée; mais si l'électrode est en charbon ou en mousse de platine, il y a électrolyse.

La réaction chimique produite à l'intérieur de ce couple étant toujours la même, D. Tommasi a cherché à déterminer approximativement, au moyen de l'électrolyse, quel est le nombre de calories transmissibles au circuit par le couple à acide chromique, suivant que son électrode positive est en platine, en charbon ou en mousse de platine.

Voici, en résumé, les résultats obtenus par D. Tommasi.

1° Le couple à acide chromique, tel que Favre l'a employé, c'est-à-dire ayant son électrode positive en platine, ne produit qu'un travail chimique extérieur, égal environ à 65 cal. (1,4 volt).

2° En substituant au platine, dans ce même couple, le charbon ou la mousse de platine, on peut rendre environ 85 cal. transmissibles au circuit (1,8 volt), soit 20 cal. en plus du couple précédent.

Influence de l'électrode positive de la pile sur la quantité de calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique (Voir *Piles à un seul électrolyte liquide*).

Recherches de F. Raoult (1863). — Ainsi que Favre l'a montré dans l'élément Daniell, la chaleur produite par le courant est, à très peu près, égale à la chaleur dégagée par l'action chimique.

Suivant F. Raoult, l'élément Daniell est le seul où il en soit ainsi. Pour d'autres éléments, dit-il, la chaleur produite par le courant dans le circuit entier et la chaleur produite par l'action chimique sont souvent notablement différentes.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par F. Raoult.

	Chaleur chimique	Chaleur voltaïque
Zinc, sulfate de zinc — sulfate de cuivre, Cuivre	23,56 cal.	23,6 cal.
Zinc, acétate de zinc — acétate de plomb, Plomb	15,7	12,4
Cuivre, azotate cuivre — azotate d'arg., Argent	16,4	7,8

« Il résulte donc, dit F. Raoult, qu'au point de vue de l'aptitude à produire de l'électricité, il y a deux parts à faire dans les actions chimiques accomplies dans les piles : l'une, composée des actions exercées entre molécules dissemblables (combinaisons et décompositions) qui peuvent produire de l'électricité; l'autre, composée des actions exercées entre molécules semblables (désagrégation, diffusion et effets inverses) qui sont incapables d'en produire ».

MONTAGE DES PILES
OU ASSOCIATION DE LEURS ÉLÉMENTS

Principe. — L'intensité d'un courant est égale à la somme de toutes les forces électro-motrices développées dans le circuit qu'il traverse, divisée par la somme de toutes les résistances réduites.

Une pile peut être disposée, eu égard aux éléments qui la composent, de trois manières différentes.

1° En *tension*, lorsque ces éléments sont réunis par leurs pôles contraires;

2° En *quantité*, lorsque ces éléments sont réunis par leurs pôles de même nom;

3° En *séries*, lorsqu'on fait de ces éléments plusieurs groupes égaux, réunis en tension, et composés chacun de plusieurs éléments réunis en quantité.

Constantes voltaïques des piles. — On nomme *constante voltaïque* les valeurs numériques exprimant la f. é-m. d'une pile et la résistance que les différentes parties métalliques et liquides qui la composent présentent à la propagation du courant; dans la formule de Ohm, ces valeurs sont désignées par E et R.

1° **Association en tension ou en série.** — Réunion des couples ou éléments par leurs pôles de noms contraires (fig. 5).

Fig. 5. — Groupement en série ou en tension.

D'après la formule de Ohm, on a

$$I = \frac{nE}{nR + r}.$$

E = force électro-motrice de chacun des éléments de la pile.

R = résistance intérieure.

r = résistance extérieure (circuit).

n = nombre des éléments qui forment la pile.

Dans les applications, il arrive souvent de négliger R ou r.

R étant négligeable devant r,

$$I = \frac{nE}{nr};$$

r étant négligeable devant R,

$$I = \frac{nE}{nR}.$$

Si l'on fait croître la résistance R proportionnellement aux éléments de la pile, l'intensité restera toujours la même, c'est-à-dire celle d'un seul élément.

2° **Association en quantité** (en surface, en dérivation ou en arc multiple) (fig. 6). — Réunion des éléments

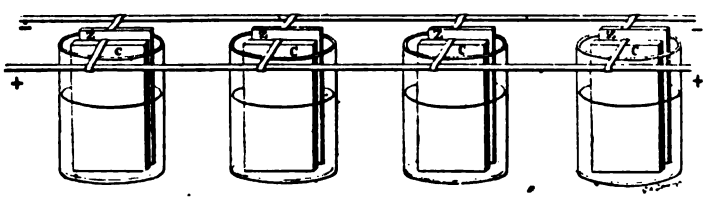


Fig. 6. — Groupement en quantité ou en surface.

ou couples par leurs pôles de même nom.

La f. é-m. de cette pile, ainsi constituée, sera égale à la f. é-m. d'un seul couple, et sa résistance intérieure

sera inversement proportionnelle au nombre de ces couples.

Ainsi, par exemple, lorsque 2, 3, 4, 5..... n éléments Daniell, seront unis de cette manière, ils constitueront un élément de surface double, triple, etc., dont la résistance intérieure sera réduite à $\frac{1}{2}$ au $\frac{1}{3}$ au $\frac{1}{4}$ etc., et dont la f. é-m. sera toujours égale à un seul élément.

D'après la formule de Ohm, on a donc

$$I = \frac{E}{\frac{R}{n} + r}.$$

D'où il résulte que l'intensité du courant croît proportionnellement au nombre des éléments.

Si l'on fait croître la résistance R proportionnellement aux éléments de la pile, l'intensité décroît presque proportionnellement à la résistance qu'on ajoute.

3° **Association mixte ou en séries.** — L'association *en tension* et l'association en *quantité* peuvent se combiner de manière à réaliser une pile qui ait, suivant les besoins, plus ou moins de tension ou de résistance intérieure (fig. 7).

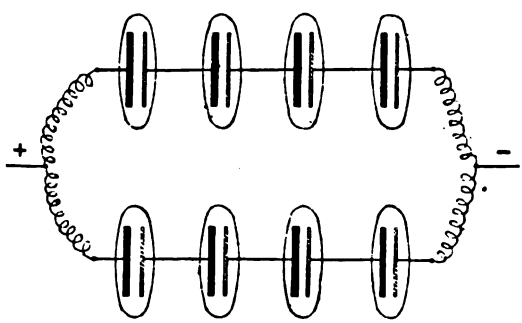


Fig. 7. — Groupement mixte ou en séries multiples.

Si l'on désigne par q un certain nombre d'éléments groupés en quantité, on a, d'après la formule générale,

$$I = \frac{qE}{qR + r},$$

et si on groupe en tension un nombre a de ces éléments multiples, l'intensité sera

$$I = \frac{aqE}{ar + qR} \text{ ou } \frac{nE}{ar + qR}.$$

Force électro-motrice et résistance d'une pile shuntée.

La f. é.-m. est égale à $E = \frac{\varepsilon s}{r + s}$.

La résistance intérieure est égale à $R = \frac{rs}{r + s}$.

ε, f. é-m. de la pile supposée impolarisable.
r, résistance de cette pile.
s, résistance du shunt (1).

Résistance des piles. — 1° La résistance d'un couple voltaïque est *directement* proportionnelle à la résistance spécifique du liquide excitateur, lorsque les électrodes sont maintenus à la même distance et conservent la même étendue superficielle ;

2° La résistance d'un couple est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche liquide, et inversement proportionnelle à l'étendue de la surface des électrodes, lorsque le liquide excitateur reste le même.

Ainsi que le fait remarquer Du Moncel, les résistances

(1) Le mot anglais *shunt* signifie dérivation.

du circuit extérieur les plus favorables au groupement des éléments de la pile par éléments doubles, triples, quadruples, etc., correspondent précisément à la résistance totale de tous les éléments dont se compose la pile, divisée par le carré du nombre d'éléments en quantité qui constituent chaque groupe de ces différentes combinaisons; ou bien le maximum d'intensité du courant fourni par une pile dont les éléments sont disposés en séries est atteint quand le produit du nombre des éléments en tension, multiplié par leur résistance propre, est égal au produit du nombre des éléments en quantité, multiplié par la résistance extérieure du circuit.

Influence de la surface des électrodes sur l'intensité du couple voltaïque. — Daniell (1838) avait reconnu que, lorsque dans sa pile on augmentait la surface du zinc, l'intensité du courant restait à peu près la même, tandis que cette intensité devenait plus forte lorsqu'on augmentait la surface du cuivre.

Plus tard, Leclanché montra qu'il n'était pas besoin d'employer dans une pile une surface de zinc très développée pour obtenir une bonne pile, en substituant dans son élément des crayons de zinc aux cylindres de zinc jusque-là employés.

Finalement, Du Moncel (1871) prouva, à la suite de plusieurs expériences, que la réduction de surface de l'électrode de zinc n'exerçait pas sur l'intensité du courant produit une action bien marquée, mais qu'il était loin d'en être de même quand cette réduction était effectuée sur l'électrode cuivre ou charbon, car l'intensité du courant se trouvait alors notablement diminuée. Toutefois, Du Moncel avait remarqué que ces effets pou-

vaient être renversés quand les électrodes inégales plongeaient dans des liquides différemment conducteurs.

Influence exercée dans la pile Daniell par les dimensions plus ou moins grandes des électrodes polaires (Voir *Piles à deux électrolytes*, Chapitre III).

CALCUL DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES PAR LA MÉTHODE DES CONSTANTES THERMIQUES

(D. Tommasi, 1884)

1. **Piles à un seul liquide.** — Lorsqu'une pile est formée par un seul liquide, sa force électromotrice est égale à la différence des constantes thermiques (1) du métal attaqué et de l'hydrogène dégagé divisée par le volt exprimé en calories.

Si l'on désigne par Ep la f. é.-m. d'une pile à un seul liquide, par θ la constante thermique de l'hydrogène, par θ' la constante thermique du métal attaqué, et par V le volt exprimé en calories, on aura l'expression très-simple suivante :

$$\begin{cases} Ep = \dfrac{\theta_{H} - \theta'_{M'}}{V} \text{ (métaux monoatomiques)} \\[2ex] Ep = \dfrac{\theta_{H^2} - \theta'_{M''}}{V} \text{ (métaux diatomiques)} \end{cases}$$

V (volt) = 46,3 calories.

Soit à déterminer maintenant la f. é.-m. du couple zinc-cuivre et acide sulfurique dilué.

(1) Voir le tableau des constantes thermiques, page 73.

D'après la formule générale, on aurait

$$Ep = \frac{\theta_{H^2} - \theta'_{Zn}}{V} \text{ ou } Ep = \frac{2 \times 61,5 - 88,8}{46,3} = 0,7386 \text{ volt.}$$

La f. é-m. de ce même couple trouvée par expérience directe est égale à 0,81 volt.

Si la valeur trouvée expérimentalement est plus forte que celle indiquée par la théorie, cela est dû principalement à l'action de l'oxygène de l'air sur l'hydrogène absorbé par le cuivre. Cette combustion lente de l'hydrogène dégage nécessairement de la chaleur, laquelle en se transformant en énergie électrique s'ajoute à la f. é-m. primitive du couple et en accroît l'intensité.

En effet, la f. é.-m. développée par l'action du zinc sur l'acide sulfurique dilué varie non seulement avec la nature du métal inactif, mais encore suivant l'état physique de celui-ci, et c'est ce qui explique pourquoi la f. é.-m. de ce couple n'a pas été trouvée la même par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de cette détermination.

Il ressort du principe précédemment énoncé que la f. é-m. d'une pile à un seul liquide est la même, quelle que soit la nature de l'acide employé, et qu'elle ne dépend que du métal attaqué. On doit cependant faire une exception pour les acides qui peuvent être réduits par l'hydrogène, ou plus exactement par H + cal. (1), comme ce serait le cas pour l'acide chromique, nitrique, etc.

(1) On pensait autrefois expliquer ces sortes de réductions en admettant un état spécial, presque mystérieux, de l'hydrogène : *l'état naissant*. Depuis 1877, D. Tommasi a démontré que l'hydrogène, au moment où il a quitté une combinaison, doit ses propriétés réductives, non pas à son état naissant, mais à la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'il est mis en liberté.

II. **Piles à deux liquides.** — Lorsqu'une pile est formée par deux métaux plongeant chacun séparément dans la solution d'un de leurs propres sels, et que ces sels ont le même acide ou le même corps halogène, la force électromotrice de ce couple est égale à la différence des constantes thermiques de ces métaux divisée par le volt exprimé en calories, ou V.

θ et θ' étant les constantes thermiques des deux métaux M et M', on aura :

[1] $Ep = \frac{\theta_M - \theta'_{M'}}{V}$ (Les deux métaux étant diatomiques).

[2] $Ep = \frac{2\theta_M - 2\theta'_{M'}}{V}$ (Les deux métaux étant monoatomiques).

[3] $Ep = \frac{2\theta_M - \theta'_{M'}}{V}$

[4] $Ep = \frac{\theta_M - 2\theta'_{M'}}{V}$

(Un des métaux étant monoatomique et l'autre diatomique).

On emploiera la formule [3] lorsque la constante thermique du métal monoatomique multipliée par 2 sera plus grande que la constante du métal diatomique, et l'on fera usage de la formule [4] dans le cas contraire.

Des deux métaux, celui dont la constante thermique est la plus faible constitue le pôle négatif de l'élément, et est aussi celui qui se dissout, tandis que l'autre constitue le pôle positif et s'accroît par le dépôt résultant de la décomposition de son sel.

Soit à déterminer la f. é-m. de l'élément Daniell.

D'après la formule générale [1], la f. é.-m. de cet élément sera

$$Ep = \frac{\theta_{Cu} - \theta'_{Zn}}{V} \text{ ou } Ep = \frac{139 - 88{,}8}{46{,}3} ; 1{,}684 \text{ volt.}$$

Si l'on calcule la f. é-m. de ce même élément Daniell par la méthode ordinaire, c'est-à-dire des équivalents électro-chimiques, on trouve 1,16 volt.

Le chiffre pratique accepté pour la f. é.-m. de l'élément Daniell est 1,079 volt.; si l'on rapporte à cette valeur les chiffres théoriques fournis par chacune des deux méthodes, il ressort de cette comparaison que celui obtenu par la méthode des équivalents électro-chimiques est de 7,5 pour cent trop fort, tandis que le chiffre qui est donné par la méthode des constantes thermiques ne dépasse le chiffre expérimental que de 0,46 pour cent.

La f. é.-m. de toute pile formée de deux métaux demeure constante, quel que soit l'acide ou le corps halogène de leurs deux sels.

Ainsi, par exemple, pour un couple cadmium-zinc, la f. é.-m. sera toujours

$$Ep = \frac{105,4 - 88,8}{46,3} = 0,36 \text{ volt},$$

que les sels employés soient des sulfates, des chlorures, des acétates.... etc.

TABLEAU DES CONSTANTES THERMIQUES

(D. Tommasi)

Formule générale : $\Delta = \delta \pm \theta$.

Δ, sel dont on cherche la chaleur de formation.

δ, chaleur de formation du sel de potassium ayant le même radical acide du sel Δ.

θ, constante thermique correspondant à la base du sel Δ.

VALEUR DE θ PAR RAPPORT AUX POIDS MOLÉCULAIRES DES SELS DISSOUS

Sels d'hydrogène ou acides	61,5 cal.
Sels de sodium.....	4,6
— d'argent.....	87,4
— de thallium	62,3
— de magnésium.....	14,6
— de baryum	136,2 — x (1)
— de strontium.....	6,0
— de calcium.....	14,0
— de zinc.....	88,8
— de cadmium	105,4
— d'aluminium.....	43,3 ou 3 × 43,3
— de manganèse	73,6
— de fer (proto).....	101,6
— de fer (per)	116,4 ou 3 × 116,4
— de nickel	108,0
— de cobalt	106,8
— de cuivre	139,0
— de mercure	142,0
— de plomb	123,2
— d'étain	120,4
— d'étain (bi).....	44,2
— d'or.....	147,0
Sels d'ammonium.....	28,1

(1) x, calories de combinaison du baryum avec l'oxygène non encore déterminées.

CHALEURS DE FORMATION

DES PRINCIPAUX SELS POTASSIQUES DISSOUS ($H^2O = 18$)

Formules moléculaires		Chaleurs de formation
Fluorure de potassium	FlK	98,4 cal.
Chlorure —	ClK	100,8
Bromure —	BrK	91,0
Iodure —	IK	74,7
Chlorate —	ClO^3K	96,0
Perchlorate —	ClO^4K	96,4
Hypochlorite —	$ClKO$	91,9
Iodate —	IO^3K	96,8
Azotate —	AzO^3K	96,1
Sulfate (neutre) —	SO^4K^2	196,0
Sulfate (acide) —	SO^4KH	96,0
Sulfite (neutre) —	SO^3K^2	196,4
Sulfite (acide) —	SO^3KH	98,9
Chromate —	CrO^4K^2	189,2
Bichromate —	$Cr^2O^7K^2$	191,4
Acétate —	$C^2H^3O^2K$	95,6
Picrate —	$C^6H^2(AzO^2)^3OK$	95,9

Soit à déterminer, par exemple, la chaleur de formation du sulfate de cuivre dissous, on aurait :

$$\supset SO^4Cu = \supset SO^4K^2 - \theta \text{ (1)}$$

$$\supset SO^4Cu = 196{,}0 \text{ cal.} - 139{,}0 \text{ cal.} = 57{,}0 \text{ cal.}$$

Trouvé par expérience : 56,9 cal.

(1) Le signe $\supset$ placé devant un sel indique la chaleur de formation de ce sel.

Pour la chaleur de formation du chlorure de zinc dissous, on aurait :

$$\supset Cl^2Zn = 2\ ClK - \theta$$

$$\supset Cl^2Zn = 2 \times 100{,}8 \text{ cal.} - 88{,}8 \text{ cal.} = 112{,}8 \text{ cal.}$$

Trouvé par expérience : 112,8 cal.

etc., etc.

MÉTHODES DIVERSES

POUR CALCULER LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES

Piles à un seul électrolyte. — Soit par exemple le couple zinc- platine et acide chlorhydrique étendu.

MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE

Le zinc plongé dans l'acide chlorhydrique l'attaque vivement avec formation de chlorure de zinc et dégagement d'hydrogène d'après cette équation :

$$Zn + 2\ ClH = Cl^2Zn + H^2$$

Les calories produites dans cette réaction sont égales aux calories de formation du chlorure de zinc dissous, moins les calories de décomposition de l'acide chlorhydrique également dissous.

Or, Cl H, pour se résoudre en Cl + H, absorbe 39,3 calories, et le chlore, pour s'unir au zinc, dégage 112,8 calories.

Par conséquent, le couple zinc- platine dégagera, au

contact de l'acide chlorhydrique, une f. é-m. égale à

$$112{,}8 - 2 \times 39{,}3 = \frac{34{,}2}{46{,}3}\text{; } 0{,}7386 \text{ volt.}$$

(Le volt est égal à 46,3 cal.)

Couples dont les deux métaux sont attaqués par le liquide excitateur.

Soit, par exemple, le couple zinc-cadmium plongeant dans l'acide chlorhydrique étendu, la f. é-m. de ce couple sera calculée de la façon suivante.

On calcule d'abord la f. é-m. du zinc comme s'il était le seul métal attaqué.

$$2\,ClH + Zn = Cl^2Zn + H^2;\ \frac{34{,}2}{V}\text{ cal.}$$

puis on répète la même opération pour l'autre métal.

$$2\,ClH + Cd = Cl^2Cd + H^2 \text{ ou } 96{,}2\,(1) - 2 \times 39{,}3 = \frac{17{,}6}{V}\text{ cal.}$$

La f. é-m. du couple zinc- cadmium sera donc :

$$\frac{34{,}2 - 17{,}6}{V} = \frac{16.6}{46{,}3}\text{; } 0{,}36 \text{ volt.}$$

D'après le *théorème des substitutions,* on peut arriver aux mêmes résultats en suivant une voie beaucoup plus simple. Il suffit, en effet, de retrancher la chaleur de formation du chlorure de zinc dissous, la chaleur de formation du chlorure de cadmium dissous.

$$\frac{112{,}8 - 96{,}2}{V} = \frac{16{,}6}{46{,}3}\text{; } 0{,}36 \text{ volt.}$$

(1) 96,2 = chaleur de formation du chlorure de cadmium dissous.

MÉTHODE DES CONSTANTES THERMIQUES

D'après la formule générale (1) :

$$E\,p = \frac{\theta_{H^2} - \theta'_M}{V}$$

on aurait pour le couple zinc- platine et acide chlorhydrique étendu

$$E\,p = \frac{2 \times 61{,}5 - 88{,}8}{46{,}3}\,;\ 0{,}7386 \text{ volt.}$$

Pour le couple zinc- cadmium et acide chlorhydrique étendu l'on aurait

$$E\,p = \frac{\theta_M - \theta'_{M'}}{V} \text{ ou } E\,p = \frac{105{,}4 - 88{,}8}{46{,}3}\,;\ 0{,}36 \text{ volt (2).}$$

Piles à deux électrolytes. — (*a*) Les deux électrolytes sont liquides.

(*b*) L'un des électrolytes est solide, l'autre liquide.

MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE

Les deux électrolytes sont liquides.

Soit l'élément Daniell :

Cet élément étant formé par deux liquides séparés entre eux par une cloison poreuse, il y a lieu de considérer :

(1) Voir la page 70.

(2) 88,8, constante thermique du zinc.
105,4, — — du cadmium.
61,5, — — de l'hydrogène.

1° L'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu.

2° L'action de l'hydrogène sur le sulfate de cuivre.

Le zinc réagit sur l'acide sulfurique étendu d'après cette équation :

$$Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2.$$

Les calories dégagées dans cette réaction sont égales aux calories de formation du sulfate de zinc dissous, moins les calories de décomposition de l'acide sulfurique. Or, les calories de formation du sulfate de zinc dissous sont égales à 107, et les calories de décomposition d'une molécule d'acide sulfurique en $SO^4 + H^2$ sont égales, d'après la loi des constantes thermiques, à 73,0.

Par conséquent, dans le vase extérieur de l'élément Daniell, il se produira une f. é-m. égale à

$$107 - 73{,}0 = \frac{34{,}0}{V}$$

D'autre part, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sulfurique se porte sur le sulfate de cuivre contenu dans le vase poreux et le décompose d'après cette équation :

$$H^2 + SO^4Cu = SO^4H^2 + Cu.$$

Les calories dégagées dans cette réaction s'obtiennent en retranchant des calories de formation de l'acide sulfurique les calories de décomposition du sulfate de cuivre, soit

$$73{,}0 - 56{,}4 = \frac{16{,}6}{V} \text{ cal.}$$

On aura la f. é-m. totale de ce couple en ajoutant aux 16,6 cal. les 34,0 cal. trouvées précédemment.

$$\frac{16,6 + 34,0}{46,3} = 1,090$$

On peut arriver au même résultat d'une manière plus simple en prenant la différence des chaleurs de formation du sulfate de zinc dissous et du sulfate de cuivre également dissous; ce qui donnera

$$\frac{107 - 56,4}{46,3} = 1,090 \text{ (1)}$$

MÉTHODE DES CONSTANTES THERMIQUES

D'après la formule générale (2) :

$$Ep = \frac{\theta\,Cu - \theta\,Zn}{V}$$

on aurait

$$Ep = \frac{139,0 - 88,8}{46,3} = 1,084 \text{ volt (3).}$$

MÉTHODE DES ÉQUIVALENTS ÉLECTRO-CHIMIQUES

La formule générale est :

$$E = 4,16\ Z\ Q$$

(1) 107, chaleur de formation du sulfate de zinc dissous.
56,4, chaleur de formation du sulfate de cuivre dissous.

(2) Voir page 70.

(3) 139,0, constante thermique de cuivre.
88,8, — — zinc.

Z = équivalent électro-chimique du corps libéré par l'électrolyte.

Q = quantité de chaleur en calories (g°) dégagée par 1 gramme de ce corps pour passer à l'état de la combinaison chimique de l'électrolyte.

Dans l'élément Daniell, il se produit deux actions distinctes : dissolution du zinc dans l'acide sulfurique et dépôt de cuivre par suite de la décomposition du sulfate de cuivre. Il y a donc d'un côté, dégagement, et de l'autre absorption de chaleur, et la f. é-m. de l'élément est égale à la différence de ces deux actions.

Evaluant la première, c'est-à-dire la chaleur dégagée par gramme de zinc dissous, ou 1670 calories, Z étant ici égale à 0,000 341 2, on trouve :

$$E\,d = 4{,}16 \times 0{,}0003412 \times 1670 = 2{,}37 \text{ volts.}$$

Pour la seconde, c'est-à-dire la chaleur absorbée par le dépôt de cuivre, ou 881 calories par gramme, Z étant = 0,000 330 7, il vient :

$$E\,a = 4{,}16 \times 0{,}0003307 \times 881 = 1{,}21 \text{ volt.}$$

La f. é-m. de l'élément Daniell est donc alors

$$E\,p = E\,d - E\,a = 2{,}37 - 1{,}21 = 1{,}16 \text{ volt.}$$

L'un des électrolytes est liquide, l'autre solide.

Soit le couple : zinc, acide chlorhydrique dilué ; vase poreux contenant du chlorure de plomb, solide et un charbon.

Dans ce couple, comme dans l'élément Daniell, il y a deux actions chimiques qui se produisent ; l'une dans le vase extérieur, l'autre dans le vase poreux.

Considérons ces deux réactions chimiques séparément.

Dans le vase extérieur, il y a formation de chlorure de zinc et décomposition d'acide chlorhydrique.

$$Zn + 2\,ClH = Cl^2Zn + H^2.$$

La force électromotrice qui en résulte est égale aux calories de formation du chlorure de zinc dissous moins deux fois les calories de décomposition de l'acide chlorhydrique dissous :

$$112{,}8 - 2 \times 39{,}3 = \frac{34{,}2}{V}$$

D'autre part, dans le vase poreux il y a décomposition du chlorure de plomb et formation d'acide chlorydrique. Cette décomposition est produite par l'hydrogène résultant de l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique dans le vase extérieur, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$Cl^2Pb + H^2 = 2\,ClH + Pb.$$

La f. é-m. engendrée dans le vase poreux est donc égale aux calories de formation de deux molécules d'acide chlorhydrique, moins les calories de décomposition d'une molécule de chlorure de plomb.

$$2 \times 39{,}3 - 78{,}4 = \frac{0{,}02}{V}$$

La f. é-m. totale de ce couple sera donc :

$$\frac{34{,}2 + 0{,}02}{46{,}3} = 0{,}73 \text{ volt.}$$

Dans ce couple, comme l'on voit, le chlorure de plomb ne sert qu'à dépolariser l'électrode positive, sans en augmenter sensiblement la f. é-m.

On peut également obtenir la f. é-m. de ce couple en retranchant de la chaleur de formation du chlorure de zinc dissous, la chaleur de décomposition du chlorure de plomb solide.

$$\frac{112,8 - 78,4}{V} = \frac{34,4}{46,3} = 0,74 \text{ volt.}$$

MÉTHODE DES CONSTANTES THERMIQUES

D'après la formule générale l'on aurait :

$$Ep = \frac{\theta_{Pb} - \theta_{Zn}}{V} = \text{ou } Ep = \frac{123,2 - 88,8 \text{ (1)}}{46,3} = 0,73 \text{ v.}$$

Il est à remarquer cependant que si l'électrolyte était complètement insoluble dans l'eau, comme l'iodure de plomb, le chlorure d'argent, etc., cette formule ne serait plus applicable.

Le chlorure de plomb est peu soluble dans l'eau; néanmoins, la constante thermique du plomb a pu être calculée d'après la chaleur de formation du chlorure de plomb dissous.

MÉTHODE DES ÉQUIVALENTS ÉLECTRO-CHIMIQUES

Pour calculer la f. é-m. des piles par cette méthode on emploie la formule

$$E = 4,16 \; Z \; Q \text{ (2)}$$

(1) 123,2 constante thermique du plomb. 88,8 constante thermique du zinc.

(2) Voir la page 80.

PRIX DE REVIENT PRATIQUE DU CHEVAL-HEURE

(FONTAINE)

Piles Smée, Walker	4,40 fr.
Pile Maiche	2,12
— Daniell	2,50
— Bunsen (à bioxyde d'azote)	1,84
— — (à acide hypoazotique)	2,76
— au bichromate de potassium	4,10
— Leclanché	5,18
— de Lalande et Chaperon	7,90

La combinaison d'un corps simple dégage-t-elle de l'électricité? (Voir : *Sources diverses d'électricité*).

Pile magnéto-électrique (Voir : *Sources diverses d'électricité*).

II

PILES A UN SEUL ÉLECTROLYTE LIQUIDE

(a) *Électrolyte non-dépolarisant*

(b) *Électrolyte dépolarisant*

PILES A ÉLECTROLYTE NON-DÉPOLARISANT (SOLUTIONS ACIDES)

La dépolarisation s'effectue au moyen de l'oxygène de l'air.

Pile de Volta (1800). — Zinc-cuivre, acide sulfurique étendu.

Premier dispositif : Pile à couronne de tasses.

Cette pile est composée de lames de zinc et de cuivre soudées ensemble et recourbées en forme de fer à cheval. Chaque couple est plongé à la fois dans deux vases (tasses) consécutifs remplis d'acide sulfurique étendu. Le pôle négatif est constitué par une lame de zinc, et le positif par une lame de cuivre (fig. 8).

Fig. 8. — Assemblage des éléments de pile.

Fig. 9. — Pile à colonne.

Deuxième dispositif : Pile à colonne.

Cette pile est formée de rondelles de cuivre et de zinc placées alternativement l'une sur l'autre, et entre lesquelles on a placé une rondelle de drap trempée dans de l'acide sulfurique dilué (fig. 9).

On soude souvent ensemble deux par deux, les rondelles de cuivre et de zinc de manière à former des *couples* séparés par des rondelles humides.

FORCE ÉLECTROMOTRICE

(*Zinc non amalgamé*)

0,874 volt (E. Becquerel).
0,889 — (Poggendorff).
0,94 — valeur maxima } (E. Reynier)
0,194 — valeur minima }
0,739 — valeur théorique (1) (D. Tommasi).

Réaction chimique : Formation de sulfate de zinc et dégagement d'hydrogène.

Pile de Cruikshank (1801). — Auge de bois enduite intérieurement de glu marine, et divisée en plusieurs compartiments au moyen de cloisons métalliques, formées par une feuille de zinc et une feuille de

(1) Voir *Méthode des constantes thermiques*, page 78.

uivre superposées et soudées ensemble. Ces cloisons métalliques sont disposées de telle manière que toutes es faces cuivre sont dirigées du même côté et toutes les aces zinc du côté opposé (fig. 10).

Fig. 10. — Pile de Cruikshank.

Les compartiments sont remplis par de l'acide sulfuique dilué.

Pile de Wollaston (1816). — Chaque élément zinc-cuivre plonge dans un vase en verre contenant de l'acide sulfurique étendu. La lame de cuivre de chaque élément contourne la lame de zinc et l'enveloppe sans la toucher (f. 11)

Fig. 11. — K. lame de cuivre; Z, lame de zinc; S. morceaux de liège destinés à empêcher les lames métalliques de se toucher.

En outre, tous les éléments zinc-cuivre sont fixés à une barre transversale de bois H, ce qui permet de les retirer tous à la fois dès que l'on ne se sert plus de la pile (fig. 12).

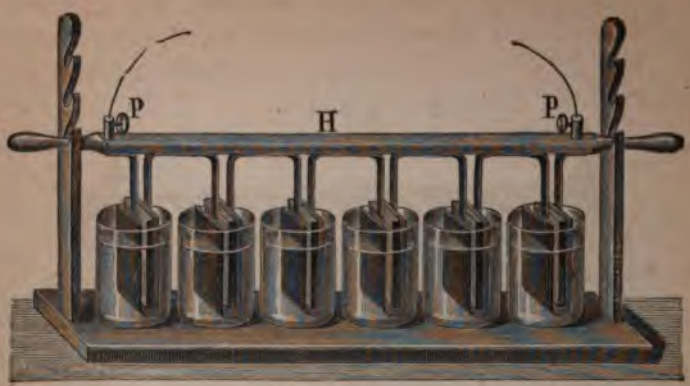


Fig. 12. — Pile de Wollaston.

Diverses modifications ont été apportées à cette pile par Berzelius, Œrstedt, Schmidt, Faraday et autres.

Pile en hélice de Offershaus (1821). — Cette pile se compose d'un vase rempli d'acide sulfurique dilué, dans lequel plonge une lame de zinc et une lame de cuivre enroulées en hélice, parallèlement l'une à l'autre et séparées seulement par un tissu d'osier (fig. 13).

Fig. 13. — Pile en hélice.

Au premier moment de son immersion, ce couple produit un courant très intense capable de rougir des fils métalliques, mais qui cesse bientôt à cause de la polarisation. De là, le nom de *calorimoteur* donné par Offershaus à sa pile.

Pile de Hare ou déflagrateur galvanique (1824). Même disposition que précédemment; seulement, les différents couples (hélices) sont fixés sur une traverse en bois de manière à pouvoir être immergés en même temps dans l'acide sulfurique étendu.

Pile de Münch (1841). — Les couples zinc-cuivre de cette pile sont disposés comme dans la pile de Wollaston; seulement, au lieu de plonger dans des vases séparés, ils baignent dans une auge commune.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES A AUGES

La f. é-m. d'une pile de plusieurs couples zinc-cuivre et acide sulfurique dilué, chaque couple plongeant dans un vase séparé (pile de Wollaston) est égale, comme l'on sait, à la somme des f. é-m. des couples constituant la pile.

Mais en est-il de même lorsque les couples de la pile plongent dans une auge unique?

Trois cas peuvent se présenter :

1° Si les lames de cuivre ont la même surface que les lames de zinc, et si l'auge est suffisamment large, la f. é-m. de cette pile, quel que soit d'ailleurs le nombre des éléments qui la composent, demeure invariable; elle est toujours égale à la f. é-m. produite par un seul couple zinc-cuivre.

2° Si, au contraire, les lames de cuivre sont recourbées de façon à former des diaphragmes métalliques entre chaque couple comme dans la pile de Münch, et si, comme dans celle-ci, les parois de l'auge sont très

rapprochées des lames métalliques, la f. é-m. sera *presque égale* à la somme des f. é-m. des couples constituant la pile.

Nous disons *presque égale,* puisqu'il y a toujours une partie du courant qui circule dans l'intérieur de l'auge sous forme des courants dérivés.

3° Si, enfin, les couples sont disposés comme dans la pile de Cruikshank, la f. é-m. sera rigoureusement égale à la somme des f. é-m. de chaque couple.

MODIFICATIONS APPORTÉES A LA PILE DE VOLTA ET DÉRIVÉES

Pour empêcher autant que possible le dépôt d'hydrogène sur la lame de cuivre, Poggendorff (1840), Page (1852) et Walker (1859) ont recouvert, par différents procédés, la lame de cuivre, préalablement décapée, de même métal, par voie galvanique.

Amalgamation du zinc. — Kemp (1828) reconnut que le zinc amalgamé acquérait la propriété du zinc chimiquement pur, c'est-à-dire qu'il n'était attaqué par l'acide sulfurique étendu qu'autant qu'il se trouvait en contact avec un fil de cuivre ou de platine plongeant aussi dans l'eau acidulée (1).

Sturgeon (1830), pour éviter l'usure du zinc dans un couple au repos, proposa l'emploi du zinc amalgamé, lequel n'est attaqué d'une manière sensible qu'autant que le circuit est fermé. L'amalgamation du zinc pré-

(1) Brugnatelli avait, dès 1802, remarqué que, de tous les métaux employés dans la pile de Volta, aucun n'avait autant d'effet que l'amalgame de zinc et l'alliage de zinc et d'antimoine.

sente encore l'avantage d'augmenter la f. é-m. de la pile.

(Voir *Amalgamation du zinc*, page 47. — *Influence de l'amalgamation sur les métaux*, page 46.)

Pile à sable de Bagration (1844). — Zinc-cuivre, terre ou sable imbibée d'acide sulfurique étendu.

Plusieurs modifications ont été apportées par Cooke et par Brett et Little (1847); ces derniers emploient un courant d'acide sulfurique dilué, s'écoulant goutte à goutte à travers le sable.

Pile de Weare. — Zinc-cuivre immergés dans une pâte de paille ou de papier faite avec de l'acide sulfurique dilué. Le zinc et le cuivre sont recouverts d'une couche de plâtre.

Pile de Roudel (1860). — Zinc-cuivre. Le cuivre, qui occupe le fond du vase, est entouré d'une bouillie d'argile de potier; au-dessus de la couche d'argile on place le zinc, et l'on remplit le vase d'une solution d'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$.

Chaînes galvaniques de Pulvermacher (1857). On désigne ainsi une pile ayant la forme d'une ceinture flexible.

Chaque élément de cette chaîne est formé par un fil de zinc et un fil de cuivre enroulés en spirale sur un petit cylindre de bois, sans se toucher. Avant de se servir de cette chaîne, on la plonge dans l'eau additionnée de vinaigre. Une fois imprégnée de liquide, elle peut conserver longtemps ses propriétés électriques. Du reste, la sensibilité de cette chaîne est telle que la

moindre trace d'humidité suffit pour la mettre en action.

Pulvermacher a également imaginé une pile n'ayant pour support qu'une simple feuille de papier ou d'étoffe, sur laquelle on dépose en bandes parallèles de la poudre de zinc et de la poudre de cuivre, disposées de manière que ces couples soient montés en tension. Même liquide excitateur que précédemment.

Fig. 14. — Pile de Smée.

Pile de Smée (1840). — Zinc^{Hg}-platine platiné ou argent platiné, acide sulfurique étendu.
E = 0,47 volt. (figure 14).

Paterson a remplacé l'argent platiné par du fer platiné.

Grove a remplacé la lame d'argent par une gaze de fils d'argent platiné.

Philipps de Saint-Austell et Walker ont proposé, l'un le tulle platiné, l'autre la toile métallique platinée.

Pile de Tyer. — Morceaux de zinc dans du mercure, acide sulfurique étendu, lame d'argent platiné. E = 0,5 volt.

Poggendorff et Divet ont substitué à la lame platinée une lame de cuivre recouverte de cuivre galvanoplastique.

Niaudet a remplacé la lame de cuivre par une lame de plomb, sur laquelle on a produit une couche de 1 à 2 mm. d'épaisseur de plomb spongieux, et Ebner a employé une lame de plomb platiné.

Pile de Hughes (1880). — Zinc-fer hydrogéné, eau acidulée. E = 0,56 volt.

La polarisation de ce couple est 5 fois moins grande que celle de l'élément de Smée.

Influence de la chaleur sur les éléments des types de Smée.

Suivant Grove, la f. é-m. des éléments (type Smée) reste indépendante des variations de température.

Pile de Sturgeon (1840). — Zinc^{Hg}-fer, acide sulfurique dilué. La f. é-m. de ce couple est moitié environ de celle de l'élément zinc-cuivre avant sa polarisation. Mais, quand ces deux couples se sont polarisés, c'est l'élément zinc^{Hg}-fer qui possède la plus grande f. é-m.

Pile de Munnich (1849) — Zinc^{Hg}-fer^{Hg}, acide sulfurique dilué.

Pile de Callan (1855). — Vase de fonte rempli d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, additionné de quelques cristaux de sulfate de sodium, zinc^{Hg}.

Le sulfate de sodium aurait pour but de préserver le zinc amalgamé et de maintenir sa surface propre. Un fait curieux, c'est qu'avec cette pile les deux pointes de charbon de l'arc voltaïque paraissent également incandescentes, tandis qu'avec la pile ordinaire presque toute la lumière semble provenir de la pointe positive.

Pile de Hulot (1855). — Zinc^{Hg}-aluminium, acide sulfurique étendu.

L'électrode d'aluminium est plongée pendant quelques instants dans l'acide chlorhydrique concentré, qui la rend rugueuse et moins apte à se polariser.

PILES A CHARBON POSITIF

Gautherot a été le premier à observer que l'on pouvait avantageusement remplacer, dans la pile de Volta, le cuivre ou l'argent par du charbon de bois (1).

Plus tard (1825), Cheuvreusse proposa de nouveau de substituer au cuivre dans les piles une lame de charbon fortement calciné ou de coke provenant des hauts fourneaux.

Pile de Leuchtenberg (1845). — Zinc^{Hg}-charbon, acide sulfurique dilué.

Pile de Fabre de Lagrange (1852). — Zinc^{Hg}-charbon, acide sulfurique étendu.

Le charbon est entouré de morceaux de charbon, et le tout est contenu dans un sac en toile. De l'eau acidulée tombe goutte à goutte dans le vase et s'écoule par un tube qui part du bas du sac en toile et traverse le vase extérieur.

Pile de D. Tommasi (1881). — Zinc^{Hg}-graphite, acide sulfurique étendu. Le graphite est chauffé au rouge, puis refroidi dans un courant d'acide carbonique ou d'azote. Au premier moment, sa f. é-m. est égale à 1,37 volt; après quelques minutes de fermeture, sa f. é-m. devient égale à 1 volt, et, après quelques heures, à 0,83 volt.

Pile de Walker (1859). — Zinc^{Hg}-charbon platiné, acide sulfurique étendu.

(1) Probablement bien calciné.

PILES DONT LA SOLUTION ACIDULÉE SE TROUVE ENTRETENUE PAR DE L'ACIDE SULFURIQUE CONTENU DANS UN VASE POREUX

Pile de Laborde (1). — Zinc^{Hg}, eau pure; vase poreux, acide sulfurique étendu de 5 fois son poids d'eau, charbon.

Delaurier a remplacé, dans cette pile, le charbon par une lame de cuivre ou de platine.

D'après Du Moncel, l'addition d'azotate de potassium dans la pile de Laborde augmenterait la f. é-m. et diminuerait la résistance.

Plusieurs inventeurs, entre autres Marseille, Ferret et Grove, ont apporté quelques modifications dans le détail de la construction de la pile de Laborde.

Pile de R. Napoli. — Zinc, eau pure; vase poreux contenant un peu de mercure, acide sulfurique concentré, charbon.

Dans la pile de Laborde le zinc se trouve dans le vase extérieur, tandis que dans cette pile le zinc plonge dans le vase poreux.

Pile de Crova et de Delhaumuceau. — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux en charbon rempli d'acide sulfurique fourni par un ballon en verre rempli de même acide (*Dispositif de la pile de Parelle et de la pile de Vérité*).

Les communications polaires se font par des lames de plomb.

(1) Suivant Du Moncel, Laborde aurait, le premier, imaginé la pile à acide sulfurique concentré et eau.

Suivant Laborde, il n'est pas avantageux d'employer de l'acide sulfurique concentré, car, outre qu'il est moins bon conducteur que le même acide étendu, il a encore l'inconvénient de produire de l'acide sulfhydrique et des incrustations de sulfate de zinc dans les pores du vase poreux.

La f. é-m. de ces couples à vases poreux est égale à la f. é-m. du couple zinc-charbon ou zinc-cuivre, augmentée de la f. é-m. développée par l'action de l'acide du vase poreux sur l'eau du vase extérieur.

PILES A MOUVEMENT MÉCANIQUE

Pile de E. Becquerel (1852). — C'est une pile de Smée, dans laquelle les lames de platine de chaque couple sont mises en mouvement, de manière à être plongées alternativement dans l'eau acidulée et dans l'air. E = 0,79 volt. Avec un charbon positif, E = 1,04 volt (1).

Pile de Erckmann (1859). — Les couples de cette pile sont formés par des disques de zinc^{Hg} et de cuivre montés sur un axe de rotation commun mis en mouvement par un moteur quelconque. Ces disques sont immergés jusqu'à moitié dans des auges isolées remplies d'acide sulfurique étendu. Des brosses sont fixées au bâti de l'appareil, entre les surfaces métalliques de

(1) Voir : *Forces électromotrices des couples formés avec un cylindre de zinc extérieur, plongeant dans l'eau acidulée, et une lame conductrice plongeant dans le diaphragme intérieur et tournant au milieu de charbon, de sable, ou d'une matière réduite à l'état de pâte à l'aide d'un liquide conducteur* (chapitre IV).

ces couples. Par suite du mouvement de rotation de l'axe, chacun des demi-disques passe alternativement dans l'eau acidulée et dans l'air, en frottant contre les brosses. D'après Erckmann, au moyen de ce dispositif il n'y aurait plus de variations d'intensité dans le courant transmis, qui serait toujours maintenu à son maximum d'énergie.

Pile de L. Maîche (1864). — Fer-cuivre ou fer-charbon, eau acidulée par de l'acide azotique au $\frac{1}{100}$. Le fer est en forme de cylindre creux comme le zinc des piles ordinaires. L'électrode de cuivre ou de charbon est constituée par un disque vertical supporté par un axe. Le disque ne plonge dans le liquide que de $\frac{1}{3}$ de sa surface. Pendant que la pile fonctionne, on fait tourner l'axe. Toutes les parties du disque de charbon ou de cuivre, passant alternativement dans le liquide et dans l'air, perdent l'hydrogène qui avait pu s'accumuler sur elles dans l'eau acidulée, ce qui empêche la polarisation d'une manière presque absolue.

Suivant Maîche, la f. é-m. de sa pile est un peu supérieure au Daniell.

Pile de Skene et Kuhmaier. — Zinc-cuivre, acide sulfurique étendu. Par un dispositif spécial la plaque en cuivre est mise alternativement en contact, tantôt avec le liquide, tantôt avec l'air.

Un simple mouvement d'horlogerie suffit pour mettre en marche un très grand nombre d'éléments, qui peuvent ainsi fonctionner avec la même intensité pendant un temps assez long.

(Voir *Pile de Laurie.*)

Pile de Pulvermarcher. — Zinc^{Hg}-platine, acide sulfurique dilué. E = 1,16 volt.

L'acide sulfurique étendu est placé dans un vase poreux dans lequel plonge un bâton de zinc, et le platine est enroulé autour du vase poreux sous forme de ressort à boudin. Dans cette pile, l'air agit comme dépolarisant.

En remplaçant dans cette pile l'eau acidulée par une solution de potasse et le platine par de l'argent, la f. é-m. devient égale à 1,5 volt.

Pile de Chardin (1886). — Zinc^{Hg}-charbon, liquide excitateur ainsi composé :

Acide chlorhydrique.....	1 p.
Alcool	2 p.
Eau.....	3 p.

E = 1,2 volt.

INFLUENCE DE L'ÉLECTRODE POSITIVE SUR LA F. É-M. DES PILES DU TYPE Zn-R, SO^4H^2Aq.

Il résulte des expériences d'Exner (1880) :

1° Que, dans les couples à un seul liquide, la nature de l'électrode positive R n'a aucune influence sur la f. é-m. à circuit fermé;

2° Que la f. é-m. à circuit fermé ne dépend pas de l'intensité du courant;

3° Que si la f. é-m. trouvée par expérience a été plus grande que celle indiquée par les données chimiques, cela est dû à l'oxygène qui se trouve dissous dans l'eau;

4° Que si la f. é-m. est plus faible de la valeur théo-

rique, cela est dû au sulfate de zinc qui se produit dans ces couples, lequel, par diffusion, se transporte autour de l'électrode positive R.

D. Tommasi (1880) a trouvé que deux couples zinc-platine et acide sulfurique étendu ne décomposent pas une solution de sulfate de potassium. En effet, 38 cal. + 38 cal. (1) < 103 cal. (2). Or, en employant deux couples zinc-charbon (3) et acide sulfurique étendu, il est aisé de décomposer une solution saturée de sulfate de potassium avec dégagement très fort de gaz aux deux électrodes de platine, et transport de l'acide à l'électrode positive, de la base à l'électrode négative. Si l'on compare la force électromotrice du couple zinc-charbon aux forces électromotrices des couples zinc-platine ou zinc-cuivre, on trouve les résultats suivants :

Couples	Force électromotrice	
	maxima	minima
Zinc-platine (platiné)	1,56 volt.	0,71 volt.
Zinc-charbon	1,38	0,44 à 0,30.
Zinc-cuivre	0,96	0,53
Zinc-platine.....	1,41	0,6

Dans ces couples le zinc était amalgamé, et le liquide excitateur était composé de 100 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique (SO^4H^2) (A. Naccari et G. Guglielmo, 1881).

D'autre part, Berthelot a trouvé les valeurs suivantes :

Couples	Force électromotrice	
	maxima	minima
Zinc-platine.....		0,47 volt.
Zinc-charbon	1,37 volt.	0,83 volt.

(1) Calories dégagées par le couple zinc-platine.

(2) Calories absorbées par la décomposition du sulfate de potassium dissous.

(3) Voir page 7.

31123

INFLUENCE DE L'ÉLECTRODE POSITIVE DE LA PILE SUR LA QUANTITÉ DE CALORIES TRANSMISSIBLES AU CIRCUIT SOUS FORME D'ÉNERGIE CHIMIQUE

D. Tommasi (1880) a constaté ce fait singulier que la f. é-m. d'un même couple varie suivant que son électrode positive est en platine ou en charbon.

Tel couple, par exemple, qui était incapable de produire l'électrolyse de l'eau ou d'une dissolution saline, bien que les calories dégagées par le couple fussent supérieures aux calories absorbées par la décomposition de l'électrolyte, si son électrode positive était en platine, devenait apte à produire cette décomposition si son électrode positive était en charbon.

Voici quelques exemples.

1° Un couple magnésium-platine (1) et acide sulfurique étendu devrait, selon les données thermiques, décomposer l'eau ; en effet, le nombre de calories dégagées par l'action du magnésium sur l'acide sulfurique dilué (112 calories) est supérieur au nombre de calories de décomposition de l'eau (69 cal.). Cependant, la décomposition n'a pas lieu.

Il en est de même si l'on substitue au platine de la pile le cuivre ou l'argent ; mais, si l'on emploie dans cet élément, comme électrode positive, un cylindre de graphite ou de charbon de cornue, l'électrolyse de l'eau a lieu.

Il en est de même du couple à acide chromique.

(Voir *Généralités sur les piles.*)

(1) L'emploi du magnésium dans les piles a été proposé, pour première fois, par D. Tommasi (1866).

SOLUTIONS ALCALINES

Pile de Bennett (1883). — Vase en verre rempli de tournure de fer mouillée avec une solution de potasse ; vase poreux, solution de potasse, zinc.

Pile de Fabri et Ravaglia (1884). — Zinc^{Hg}-charbon, solution de potasse caustique.

Le charbon est entouré de fragments de charbon et le tout est contenu dans un vase poreux percé de trous.

E = 1,6 volt. Après la polarisation, E = 0,9 à 1 volt.

Réaction chimique : Zincate de potassium et hydrogène.

SOLUTIONS SALINES
(Chlorure d'ammonium)

D'après F. Salva (1), ce fut Volta qui reconnut le premier que la solution de chlorure d'ammonium était l'un des meilleurs liquides excitateurs.

Voici ce que Salva dit à ce propos :

« Les substances que les différents physiciens ont » mêlées à l'eau ont été le chlorure de sodium, le chlo- » rhydrate d'ammoniaque, le sulfate d'alumine, le sul- » fate de fer, la potasse seule et les acides sulfurique, » azotique et chlorhydrique plus ou moins étendus. » Mais Volta a déclaré positivement, à l'Institut natio- » nal de Paris, que, de toutes les substances, il préfère » ajouter le chlorhydrate d'ammoniaque à l'eau pour

(1) *Application du galvanisme à la télégraphie*, par F. Salva (1804).

» produire des chocs violents par la pile qui porte son » nom. »

Pile de L. Maîche (1879). — Parmi les éléments qui emploient l'oxygène de l'air comme dépolarisant, l'élément Maîche semble devoir l'emporter sur tous ceux que nous venons d'examiner, car les dispositions prises en vue d'obtenir ce résultat s'y trouvent exécutées d'une manière très ingénieuse. Un vase en verre (fig. 15) est fermé par un couvercle en ébonite, auquel est fixée une galerie trouée, en terre poreuse, que traverse de part en part un tube en ébonite qui supporte une petite coupe en porcelaine. C'est dans cette petite coupe, qui renferme un peu de mercure, que se trouve le zinc, sous la forme de deux lingots de 50 g. chacun. La galerie poreuse est remplie de charbon de cornue concassé et platiné. Le noir de platine peut condenser dans ses pores 745 fois son volume d'hydrogène; il peut, de plus, être réparti sur une surface de charbon, par exemple, en couche excessivement ténue, ce qui fait que le platinage du charbon revient à un prix peu élevé.

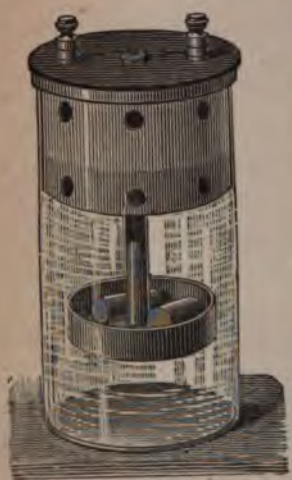


Fig. 15. — Pile Maîche.

L'un des morceaux de ce charbon platiné est fixé à un fil de platine qui se rend à une borne vissée sur le couvercle. Un autre fil de platine sert à établir le contact

avec le mercure de la petite coupe; il est amené par l'intérieur du tube à une seconde borne également assujettie sur le couvercle. La dissolution renferme 15 pour cent de chlorure d'ammonium; elle ne doit pas s'élever de plus de deux centimètres au-dessus de la galerie poreuse contenant le charbon. De cette manière, le charbon est toujours humide par capillarité, tout en ne plongeant que très peu dans l'eau. L'oxygène de l'air a ainsi un libre accès sur les fragments de charbon, et peut venir se dissoudre dans l'eau qui les humecte. L'hydrogène condensé dans les pores du platine se combine à cet oxygène, ce qui dépolarise constamment la pile. Ainsi compris et utilisé, l'élément Maîche peut donner lieu à une économie très notable, car, d'autre part, le zinc s'use d'une façon bien proportionnelle à l'intensité; en circuit ouvert, l'oxydation du zinc n'atteint pas 1 milligramme par jour.

On ne peut qu'approuver la disposition d'une électrode positive placée à une distance assez éloignée du fond. Les sels de zinc formés peuvent ainsi se rendre dans la partie inférieure du vase sans atteindre le charbon. Leur électrolyse ne peut donc pas se produire, et du zinc ne précipitera jamais sur le charbon. E = 1,25 volt.

Les figures 16, 17 et 18 donnent d'autres dispositions de la pile Maîche.

Les modèles 1 et 2 (fig. 16 et 17) ont été imaginés spécialement pour le service des Compagnies de chemin de fer.

Fig. 16. — Pile Maiche N° 1.

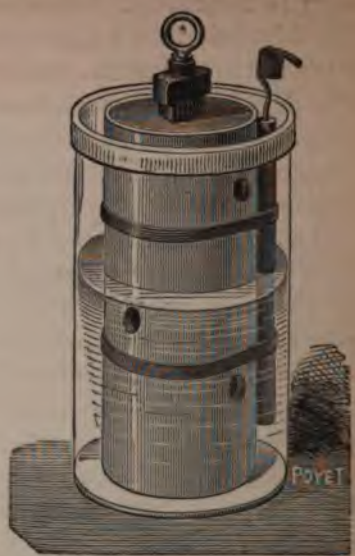


Fig. 17. — Pile Maiche N° 2.

Les piles du modèle N° 3 (fig. 18) sont munies d'un disque de zinc qui est fixé au-dessous du vase poreux.

La communication du pôle négatif est établie au moyen d'un fil de platine qui relie la borne correspondante au disque de zinc auquel il est préalablement soudé.

Ce modèle a été créé spécialement pour le service des téléphones et des télégraphes:

Fig. 18. — Pile Maiche N° 3.

Types spéciaux de piles Maîche pour l'emploi de l'*électrogène* concentré (fig. 19 et 20).

L'*électrogène* est une solution saline, entièrement inoffensive, neutre, se conservant sans altération et jouissant, en outre, des avantages suivants.

Le zinc plongeant dans l'électrogène s'y conserve indéfiniment et sans être amalgamé. Il ne peut se former, par l'action prolongée de la pile, ni sel grimpant, ni sous-sels cristallisables capables d'altérer les surfaces de contact. Une même quantité de solution peut faire fonctionner une pile au moins quatre fois plus longtemps que la même quantité d'eau saturée de chlorure d'ammonium.

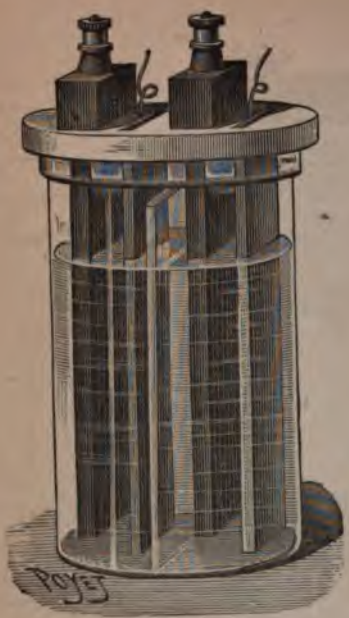


Fig. 19. — Pile Maiche. Type A.

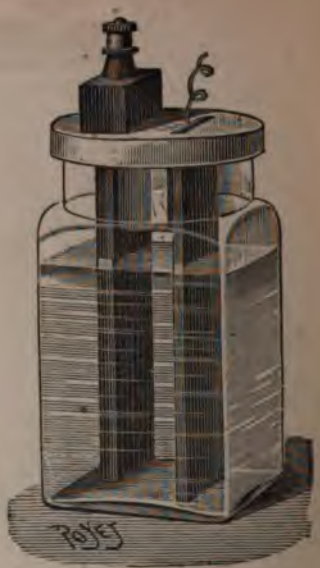


Fig. 20. — Pile Maiche. Type B.

Non seulement les piles Maiche (fig. 16, 17 et 18), mais encore les éléments Leclanché, soit à vase poreux, soit à plaques agglomérées, les éléments Godwin, et en général toutes les piles destinées à fonctionner par intermittence, peuvent être chargées à l'électrogène.

Pile de Law (1882). — Zinc-charbon, solution de chlorure d'ammonium. E = 1,5 volt (fig. 21).

Ce qui caractérise cette pile c'est le grand développement donné à la surface de l'électrode positive, laquelle est constituée par un double cylindre en charbon (fig. 22).

Pile de Bagration (1844). — Sable mouillé par une solution de chlorure d'ammonium dans lequel pénètrent une lame de zinc et une lame de cuivre.

FIG. 21. — Pile de Law.

FIG. 22.

Pile de Prax. — Cette pile se compose d'une plaque de zinc et d'une plaque de cuivre séparées par cinq doubles de flanelle et deux diaphragmes de papier imbibés d'une solution de chlorure d'ammonium et saupoudrés de chlorure d'ammonium en poudre.

Pile de Fortin (1865). — $Zinc^{Hg}$, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux rempli de charbon de cornue concassé mouillé par du chlorure d'ammonium entourant un cylindre de charbon. E = 1,084 volt.

Pile de Devos. — Vase en verre partagé en deux compartiments par une lame de charbon ; dans l'un se

trouve un mélange de coke concassé et de chlorure d'ammonium, dans l'autre une lame de zinc, et le tout est rempli d'eau.

Pile de Lionel-Weber. — Zinc^{Hg}, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux rempli de plombagine, charbon.

Réactions chimiques des piles au chlorure d'ammonium

Le zinc se dissout dans la solution de chlorure d'ammonium avec dégagement d'hydrogène et formation d'ammoniaque et d'un chlorure double qui restent dissous dans le chlorure d'ammonium (1).

Ce chlorure double se forme en cristaux isolés, parfois très nets, sur le zinc, ayant pour composition $Zn(AzH^3Cl)^2$. Ces cristaux sont décomposés partiellement par l'eau, et fournissent un corps insoluble ayant pour composition

$OH-Zn-AzH^3Cl$. (Divers).

Davis assigne aux cristaux qui se déposent dans ces couples la composition ZnH^2O^2, $ClAzH^4$, et Ferray leur attribue la formule $3Cl^2Zn\ 8AzH^3, 4H^2O$.

Suivant Ferray, ces cristaux se décomposent en présence de l'eau de la façon suivante :

$$3Cl^2Zn\ 8AzH^3, 4H^2O = 6ClAzH^4 + 2AzH^3 + H^2O + 3ZnO.$$

L'hydrogène résultant de l'action du zinc sur le chlorure d'ammonium se porte sur le charbon où il est,

(1) Le zinc même non amalgamé n'est pas attaqué d'une manière sensible par la solution de chlorure d'ammonium en circuit ouvert.

paraît-il, brûlé (1) par l'oxygène de l'air emmagasiné dans les pores du charbon, ce qui contribue à dépolariser la pile. Ferray a analysé les gaz qui se dégagent dans ces couples et a trouvé :

1° Après une fermeture prolongée du circuit : Hydrogène.

2° Au début de l'action :

$\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.

$\frac{1}{3}$ de volume d'azote et d'acide carbonique.

$\frac{1}{6}$ de volume d'hydrogène carboné (CH^4).

Des expériences exécutées par H. Sauvage (1875) sur ces couples l'ont conduit à formuler les conclusions suivantes.

1° Le charbon doit être préservé de tout encrassement ou de tout dépôt propre à retarder l'absorption de l'air;

2° La surface du charbon doit être aussi grande que possible, et la partie exposée à l'air doit être au moins égale à celle qui plonge dans le liquide;

3° Le charbon que l'on doit employer de préférence est le charbon de cornue en gros fragments.

(Voir *Action du poussier de charbon tassé autour des électrodes en charbon*, page 51).

Chlorure de sodium.

Pile Zaliwski. — Zinc-charbon, solution de chlorure de sodium.

(1) Aucune expérience directe n'a été faite qui démontre si réellement dans ces conditions il y a combustion de l'hydrogène (D. T.).

Pile de Cauderay. — Cette pile se compose d'un cylindre creux en charbon, au milieu duquel se trouve une lame de zinc non amalgamé, le tout plongeant dans une solution de chlorure de sodium.

Pile à chapelet de Palagi. — C'est une longue éprouvette en verre, contenant une solution de chlorure de sodium, dans laquelle plongent une lame de zinc et une chaîne composée de fragments de charbon, réunis les uns aux autres par des fils de cuivre.

Bouée électrique de Duchemin. — Cylindre de charbon et lame de zinc fixés à un flotteur et immergés dans l'eau de mer.

Réactions chimiques des piles au chlorure de sodium : Le zinc, en présence du chlorure de sodium, décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxyde de zinc, lequel se dissout dans le chlorure de sodium, en formant un chlorure double de zinc et de sodium qui se dépose à l'état cristallin.

Sels divers.

Pile de Du Moncel (1856). — Le vase poreux de cette pile contient une pâte formée de poussière de charbon et de sciure de bois, avec une solution d'azotate d'ammonium. Dans le vase extérieur, autour du vase poreux, on met une autre pâte, formée de limaille de zinc et de sciure de bois avec de l'azotate d'ammonium. Dans chaque vase plonge un fil de cuivre servant d'électrode.

Pile de Stohrer. — Zinc^{Hg}-charbon, solution d'alun.

Réaction chimique : Dégagement d'hydrogène, for-

mation de sulfate de zinc et d'un précipité cristallin, qui aurait pour formule, suivant Debray, 8 Al^2O^3, 5 SO^3, 25 H^2O.

Pile de Bœttger (1867). — Cylindre creux en zinc, dans lequel on introduit un cylindre de charbon ; on remplit l'intervalle entre le zinc et le charbon, qui ne doivent pas se toucher, avec un mélange légèrement tassé de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium, que l'on arrose avec une solution concentrée de ces deux sels.

Pile de Buchin et Tricoche (1884). — Chaque élément se compose de plusieurs charbons cylindriques et d'un zinc, le tout plongeant dans une solution de bisulfate de potassium (fig. 23).

Réactions chimiques : Le bisulfate de potassium, en se dissolvant dans l'eau, se décompose en sulfate neutre et acide sulfurique, lequel, en réagissant sur le zinc, donne de l'hydrogène et du sulfate de zinc.

Fig. 23. — Pile Buchin et Tricoche.

Pile de Selmi (1867). — Zinc-cuivre, solution de sulfate de potassium. Le zinc, en forme de cylindre, est placé au fond du vase. Le cuivre, sous forme d'une spirale, occupe le centre de la pile et ne plonge dans la solution que de quelques millimètres. E = 1 volt environ.

Réactions chimiques : 1° Décomposition du sulfate de potassium en acide sulfurique et potasse ; 2° Formation du sulfate de zinc et dégagement d'hydrogène ; 3° Décomposition du sulfate de zinc par la potasse. D'où il résulte que, dans cette pile, le seul produit définitif qui se forme est de l'oxyde de zinc. Le sulfate de potassium se régénère indéfiniment, parce que la potasse mise en liberté précipite l'oxyde de zinc du sulfate, à mesure que celui-ci se forme.

Pile de Blair. — Zinc-étain, solution concentrée de carbonate de potassium. Le zinc et l'étain sont séparés par une couche de charbon de bois. Le zinc est revêtu d'une chemise en toile.

Pile de Jourdan (1880). — Zinc-plombagine, solution de silicate de soude. Le zinc plonge dans un vase en plombagine qui sert en même temps d'électrode positive.

D'après Jourdan, cet élément aurait, à dimensions égales, la même f. é-m. et la même résistance que le couple de Callaud.

Pile de La Valette et Delaurier. — Zinc-cuivre, solution de chlorure de zinc.

Réaction chimique : Oxychlorure de zinc et hydrogène.

Pile de C. Pabst (1886). — Fer-charbon, solution de chlorure de zinc. E = 1 à 1,2 volt.

Cette pile (fig. 24) a pour électrodes une plaque de charbon préparée à l'oxyde de zinc et un bloc de fer ;

tous deux sont suspendus à une traverse soutenue par le bord supérieur du vase en verre et plongeant dans une solution de chlorure de zinc d'une composition déterminée.

Fig. 24. — Pile C. Pabst.

Pile portative de Bréton. — Mélange de poudre de zinc, de poussier de bois et de chlorure de calcium en poudre; mélange de poudre de cuivre, de poussier de bois et de chlorure de calcium en poudre. Chaque mélange est contenu dans un sac en toile enfermé dans une boîte. Pour faire fonctionner cette pile, on retire les sacs de leurs boîtes et on les applique sur le corps humain, en reliant les deux sacs par un fil conducteur.

Pile de Coiffier. — Vase extérieur en grès, dans son intérieur un cylindre en zinc, à son centre un prisme de charbon de cornue; dans les intervalles, entre le vase et le zinc, le zinc et le charbon, de la terre imbibée d'urine. E = 0,76 volt.

Pile de Torregiani (1866). — Plomb-charbon, solution de carbonate de sodium ou de potassium.

Réaction chimique : Carbonate de plomb, potasse ou soude, et hydrogène.

Pile de Bartoli et Papasogli. — Charbon-platine ou or, solution saturée de carbonate de sodium. E = 0,10 à 0,17 volt.

Avec une solution d'hypochlorite de soude, E = 0,4 à 0,5 volt.

Si l'on substitue le graphite au charbon de cornue, dans l'hypochlorite la f. é-m. devient égale à 0,2 volt.

Pile de Mouthiers (1867). — Zinc-charbon, solution de carbonate d'ammonium.

Réaction chimique : Le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène, et il se forme un précipité grenu, qui paraît être un mélange de zincate d'ammonium et de carbonate de zinc.

Pile de Jablochkoff (1884). — *Premier modèle.* Cette pile se compose d'une lamelle mince en sodium, sur laquelle est appliquée une languette de cuivre amalgamé qui sert d'électrode. La lame de sodium est enveloppée dans du papier de soie et posée sur une lame de charbon très-poreux.

E = 2,5 volts environ; elle varie avec la température et l'état hygrométrique de l'air.

Réaction chimique : Sous l'influence de l'humidité de l'air le sodium s'oxyde en se transformant en soude caustique, qui s'écoule au fur et à mesure qu'elle se forme, en mettant ainsi constamment la surface du sodium à découvert.

Pile de Jablochkoff (1885). — *Deuxième modèle,* dit *auto-accumulateur.* Cette pile est constituée par

une cuvette plate en charbon paraffiné extérieurement, dans laquelle on place des morceaux du métal oxydable; celui-ci peut être du sodium, ou de l'amalgame de sodium, du zinc, du fer.

Ce métal placé, on achève de remplir la cuvette jusqu'aux bords avec une matière spongieuse quelconque, toile d'emballage, sciure de bois, etc.

Il peut alors se présenter deux cas : si l'on a fait usage du sodium, il n'est pas nécessaire d'introduire d'eau, le sodium s'oxyde, forme de la soude caustique qui attire l'humidité; si le métal employé est du zinc ou du fer, on mouillera la masse spongieuse avec une solution renfermant du sel marin, soit de préférence du chlorure de calcium, lequel attire et conserve l'humidité (1).

Enfin, sur la masse spongieuse (toile d'emballage, sciure de bois, etc.) aplatie, on place une rangée de tubes de charbon poreux.

La f. é-m. dépend du métal oxydable employé.

Avec l'amalgame de sodium elle est de...	2,2	volts.
Avec le zinc.....	1,6	—
Avec le fer.....	1,1	—

Etalon Reynier (1883) pour la mesure des forces électromotrices

Surface de l'électrode cuivre.....	30	d^2
— de l'électrode zinc amalgamé.....	0,3	d^2

(1) Le chlorure de calcium a été employé pour la première fois par D. Tommasi (1884) pour empêcher l'eau de s'évaporer de certaines solutions salines employées dans les piles.

Liquide : 800 cm³. Dissolution de chlorure de sodium pour 1000 cm³ d'eau.

Force électromotrice	0,82 volt.
Résistance	1 à 2 ohms.

La f. é-m. de l'étalon dépend naturellement du liquide qui le garnit; elle n'est pas la même avec le zinc amalgamé qu'avec le zinc ordinaire.

Voici les valeurs trouvées avec différents liquides.

Eau acidulée sulfurique	Zinc ordinaire	0,94 volt.
	— amalgamé	1,072
Solution de chlorure de sodium	Zinc ordinaire	0,78
	— amalgamé	0,82
Solution de chlorure de zinc	Zinc ordinaire	0,85
	— amalgamé	0,86
Solution de sulfate de zinc	Zinc ordinaire	1,00
	— amalgamé	1,04
Solution de soude caustique	Zinc ordinaire	1,06
	— amalgamé	1,09

Pile-étalon d'Ayrton et Perry. — Zinc-cuivre, solution saturée de sulfate de zinc. Pour éviter la polarisation on se sert d'un condensateur. E = 1 volt.

Pour les autres étalons, voir

Pile étalon de Latimer-Clark.
— — de Regnault.
— — de Warren de la Rue.
— — de Kittler.
— — de Lodge.
— — du Post-Office de Londres.

ACTION DE L'AIR SUR LES COUPLES A UN SEUL ÉLECTROLYTE NON DÉPOLARISANT

Dès 1801, Van Marum avait montré que la pile de Volta gagnait en force lorsqu'elle était placée sous un réservoir rempli d'oxygène.

Vers la même époque (1801) Pepys constata que, lorsqu'une pile fonctionnait dans l'air, il y avait absorption de gaz, que la présence de l'oxygène augmentait l'action de la pile, et que l'azote tendait à l'arrêter.

Quelque temps après, Biot et Cuvier observèrent également une absorption gazeuse avec une pile formée de disques de zinc, de cuivre et de drap imbibé d'une solution de sulfate d'aluminium. En même temps, ces savants remarquèrent que l'action de la pile se ralentissait pour se ranimer après l'introduction d'une nouvelle quantité d'air.

Adie (1848) remarqua qu'un petit élément, zinc-platine, qui dans l'eau aérée donnait une déviation de 3,5 degrés, en donnait une de 0,5 degré seulement dans l'eau bouillie ; il reconnut, en outre, que la présence de l'oxygène était simplement utile, mais non nécessaire, dans la production du courant.

Viard (1850) a étudié d'une manière plus précise le rôle de l'oxygène libre dans les piles, et voici les conclusions auxquelles il est arrivé.

1° Lorsque deux lames de même nature sont plongées dans le même électrolyte en présence de quantités suffisantes d'oxygène dissous, la lame oxygénée est positive (1) par rapport à la lame non oxygénée ;

(1) Charbon ou platine des piles ordinaires.

2° Dans les piles simples, formées par deux métaux différents, l'intensité augmente avec la quantité d'oxygène dissous;

3° Dans les piles, l'oxygène intervient par sa présence sur la lame positive, et sa présence au pôle négatif (zinc) ne modifie pas sensiblement ou diminue l'intensité du courant.

PILES A ÉLECTROLYTE DÉPOLARISANT

Pile de Broglio. — Zinc-charbon, solution concentrée de bisulfite de potassium ou de sodium. Le zinc se dissout dans ces solutions sans dégagement d'hydrogène et, par conséquent, il n'y a pas de polarisation de l'électrode de charbon.

Sa f. é-m. serait, d'après Broglio, à peu près égale à celle du couple au bichromate, mais sa durée beaucoup plus longue.

Dans cette pile, le zinc est attaqué, même en circuit ouvert.

Réaction chimique : Formation de sulfite de zinc, de sulfite alcalin et d'hydrosulfite SO^2KH ou SO^2NaH.

Pile de Roberts (1852). — Etain-platine, acide azotique étendu. L'intensité de cette pile, d'après Moigno, serait très considérable. 50 petits éléments de ce genre, de 16 centimètres de hauteur et 11 centimètres de diamètre, seraient capables de dégager 21 cm^3 de gaz tonnant à la minute.

Réaction chimique : Il se dégage de l'oxyde azoteux

Az^2O, et il se forme de l'acide métastannique $Sn^5O^{11}(H^2O)^4$, de l'azotate d'ammonium et de l'azotate d'étain.

Pile de Boettger (1867). — Vase en charbon recouvert extérieurement d'un vernis et rempli d'une solution de sulfate ferrique. Dans cette solution plonge un cylindre de zinc amalgamé.

Réaction chimique : Réduction du sulfate ferrique en sulfate ferreux et formation de sulfate de zinc.

Pile de Pabst (1884). — Fer forgé-charbon, solution étendue de chlorure ferrique. E = 0,78 volt.

Réaction chimique : Réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux.

Pile de Figuier (1863). — Zinc-charbon ou fer-charbon, solution concentrée de chlorure et de sulfate ferrique.

D'après Figuier, un seul élément décomposerait l'eau, ce qui fait supposer sa f. é-m. égale au moins à 1,5 volt. Lorsque la pile s'est épuisée, on fait passer dans le liquide un courant de chlore, qui ramène les sels ferreux formés à l'état de sels ferriques.

Réaction chimique : Le chlorure et le sulfate ferrique sont réduits par l'hydrogène à l'état de chlorure et de sulfate ferreux. Lorsqu'on emploie le zinc, il se forme, en outre, du chlorure et du sulfate de zinc.

Pile de Fonvielle et Dehérain (1858). — Zinc^{Hg}-cuivre, bioxyde d'hydrogène additionné d'un dixième d'acide chlorhydrique. Courant plus fort qu'avec le couple de Wollaston.

Pile de Desbordeaux (1844). — Zinc-cuivre, solu-

tion de sulfate de zinc contenant un peu de sulfate de cuivre. Les couples sont disposés comme ceux de la pile de Wollaston. Cette pile présente le grave inconvénient de former des couples locaux, par suite du dépôt du cuivre sur le zinc.

Pile de Laurie (1881). — Zinc^{Hg}-charbon, solution d'iode dans de l'iodure de zinc. E = 1 volt.

Le zinc est attaqué même en circuit ouvert.

Pile de Defonvielle et Humbert. — Zinc^{Hg}-charbon, eau saturée de chlore additionnée d'un dixième d'acide chlorhydrique.

On fait passer de temps à autre un courant de chlore dans le liquide.

Réaction chimique : Le zinc attaque l'acide chlorhydrique et donne du chlorure de zinc et de l'hydrogène; mais celui-ci, au lieu de se dégager, se combine au chlore et reforme de l'acide chlorhydrique.

Pile de Eisenmann (1886). — Zinc^{Hg}-charbon, solution de tungstate de sodium.

Cette solution s'obtient en faisant dissoudre dans 350 cm^3 d'eau 30 g. de tungstate de sodium, et 5 g. de phosphate de sodium, et en ajoutant à cette dissolution une petite quantité d'acide sulfurique.

Pile de Mouthiers (1867). — Zinc-charbon, solution concentrée de sulfate ferreux.

Réaction chimique : Le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène, et il se précipite de l'hydrate ferrique, résultant de l'oxydation de l'hydrate ferreux.

Il peut paraître étrange, au premier abord, que l'hy-

drate ferreux puisse s'oxyder, alors qu'il se trouve en présence d'un réducteur tel que l'hydrogène (H + cal.); mais cela n'a rien d'étonnant, puisqu'il résulte des expériences de D. Tommasi que l'hydrogène dégagé dans ces conditions n'est pas apte à réduire l'hydrate ferrique.

Ce fait est encore un des nombreux arguments en faveur de la théorie de D. Tommasi sur l'état naissant des corps.

Pile de Laurie (1886). — Cadmium-platine, solution d'iodure de cadmium additionnée d'iode. E = 1,076 volt.

La plaque de cadmium est animée d'un mouvement rotatoire assez rapide, de manière à traverser le liquide excitateur à raison de deux ou trois tours par seconde. La force motrice est fournie par un mouvement d'horlogerie.

Pile de Aymonnet (1886).— Fer-charbon, eau régale étendue d'eau. E = 1,3 à 1,1 volt.

La *réaction chimique* principale est représentée par l'équation suivante :

$$2\,Fe + 6\,HCl + 2\,AzO^3H = Fe^2Cl^6 + 4\,H^2O + 2\,AzO.$$

Mais il se forme, en outre, une petite quantité d'azotate de fer et d'hydrate ferrique qui se dissout dans le chlorure ferrique.

Pile de Fyfe (1837). — Zinc-fer, solution contenant du sulfate de cuivre, de l'azotate de potassium et du chlorure de sodium.

Pile de Zaliwski-Mikorski (1869). — Cuivre-charbon, mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique étendus d'eau.

Pile de D. Tommasi (1866). — **Magnésium-platine ou magnésium-charbon, solution de sulfate mercurique dans de l'eau saturée de chlorure de sodium. L'opération se fait à chaud ; le liquide refroidi, on le filtre. E = 1,7 volt.**

Pile de Lobstein. — La pile est formée d'une cuve en plomb, au fond de laquelle se trouve placées une lame de zinc et une lame de cuivre.

La solution excitatrice contient :

Acétate de plomb.....	400	grammes
Chlorure de sodium.....	400	»
Acide sulfurique.....	1000	»
Eau.....	1000	»

Cette pile a été imaginée par Lobstein pour l'étamage galvanique du fer.

Pile de Wheatstone. — Amalgame de zinc pâteux contenu dans un vase poreux ; solution de sulfate de cuivre, cuivre.

C'est une pile Daniell à un seul électrolyte.

Réaction chimique : Décomposition du sulfate de cuivre ; formation de sulfate de zinc et dépôt de cuivre métallique sur l'électrode positive.

Pile de Gladstone et Tribe (1872). — Cuivre-argent ; solution à 6 pour cent d'azotate de cuivre.

La lame de cuivre plonge entièrement dans la solution, tandis que la lame d'argent, qui a la forme d'une cuvette aplatie, n'est en contact avec la solution que par sa partie inférieure seulement. Les deux lames sont disposées horizontalement par rapport au liquide.

Réaction chimique : L'azotate de cuivre se décom-

pose avec formation d'oxyde cuivreux qui se dépose sur l'argent, et le cuivre du couple entre en dissolution et régénère l'azotate.

Les formules suivantes peuvent servir à rendre plus intelligibles le changement et le transport chimiques.

Avant le contact :

$$m\,Ag + O + (AzO^3)^2Cu + (AzO^3)^2Cu + n\,Cu.$$

Après le contact :

$$m\,Ag + Cu^2O + (AzO^3)^2Cu + (AzO^3)^2Cu + (n-2)Cu.$$

Cette action se continue évidemment jusqu'à ce que le cuivre se soit épuisé ; l'oxygène étant fourni par l'air, de là le nom que l'on a donné à ce couple de *pile à air*.

En employant une solution d'azotate de cuivre désoxygénée, on obtient un courant excessivement faible, et encore ce courant est-il dû, probablement, à la difficulté que l'on a de supprimer complètement l'air de la solution et à une certaine quantité d'oxygène condensée à la surface de l'argent.

PILES A ÉLECTRODES POSITIVES DÉPOLARISANTES

Pile de Ritter. — Zinc-tellure, acide sulfurique dilué.

Le tellure absorbe l'hydrogène en se transformant en acide tellurhydrique TeH^2.

PILES AU BICHROMATE DE POTASSIUM

Pile de Poggendorff (1842). — Zinc^{Hg}-charbon, solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique. E = 1,9 volt.

La solution de bichromate est ainsi composée :

Eau	18	parties
Bichromate de potassium	3	»
Acide sulfurique	4	»

Grenet (1856) a donné à cette pile la forme d'une bouteille (fig. 25).

Fig. 25. — Pile bouteille de Grenet (Radiguet).

Le zinc de cette pile est disposé de façon à pouvoir se retirer du liquide lorsque l'expérience est terminée.

La solution employée par Grenet se compose de :

Eau	1000	g.
Bichromate de potassium	100	»
Acide sulfurique	300	»

Dans certains modèles de la pile Grenet, il existe un tube en plomb qui sert à insuffler de l'air et agiter le liquide. Cette insufflation a pour but, non seulement d'empêcher l'oxyde de chrome de se déposer sur le zinc, mais encore de contribuer à la dépolarisation du charbon.

Pile Aboilard. — Ce qui caractérise cette pile, c'est que l'on peut interrompre le fonctionnement en mettant

les zincs au repos dans un compartiment spécial (fig. 26).

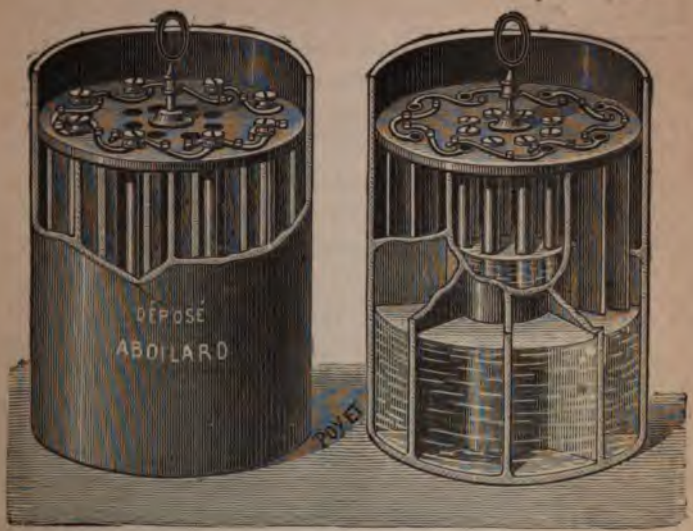


Fig. 26.

Pile en activité. Pile au repos.

Le liquide excitateur a pour composition :

Eau	1000	g.
Bichromate de sodium	200	»
Acide sulfurique	350	»
Acide chlorhydrique	30	»

PILES GALVANOCAUSTIQUES DE CHARDIN

Pile n° 1. — La pile représentée (fig. 27) se compose d'un vase en porcelaine émaillée, partagé en deux com-

parties A et B par une cloison horizontale percée de petits trous. La solution de bichromate de potasse occupe le compartiment inférieur B, tandis que les éléments zinc et charbon émergent du compartiment A par deux pointes de platine + et —.

Une cloison verticale C vient former un petit compartiment particulier ayant deux orifices : l'un, E, qui sert à l'introduction du liquide et qui est fermé par un bouchon de caoutchouc, l'autre, D, qui permet l'échappement des gaz produits pendant l'action. En plaçant la pile sur son socle F G, le liquide sort de sa case B par les trous du plancher et vient baigner les éléments zinc et charbon. L'appareil fonctionne. Dans ce mouvement, la cloison C n'empêche le liquide de venir dans le petit compartiment et d'avoir accès dans le trou capillaire D. En remettant la pile dans sa situation normale, le liquide tombe dans le compartiment B et la pile est à l'arrêt.

Pile n° 2. — Cette pile est divisée verticalement en deux compartiments étanches, dont l'un, A, est destiné à recevoir le zinc au repos; et l'autre, D, contient le charbon C, et la solution de bichromate.

Fig. 28. — Pile N° 2.

La fig. 28 représente la pile en fonction. Le zinc est dans le liquide.

Veut-on mettre la pile au repos : le zinc est placé dans son compartiment spécial, et le bouchon de caoutchouc

vient fermer hermétiquement l'orifice du liquide, en remplaçant le zinc Z, rendant ainsi la pile étanche.

Pile n° 3. — Elle fonctionne en manœuvrant le bouton A (fig. 29). Ce bouton agit sur la vis B, qui entraîne le casier C, contenant les deux récipients L L. La planchette M, qui supporte les éléments, restant fixe sur l'appareil, il en résulte que les éléments trempent d'autant plus dans le liquide des récipients que l'on fait monter davantage ces derniers.

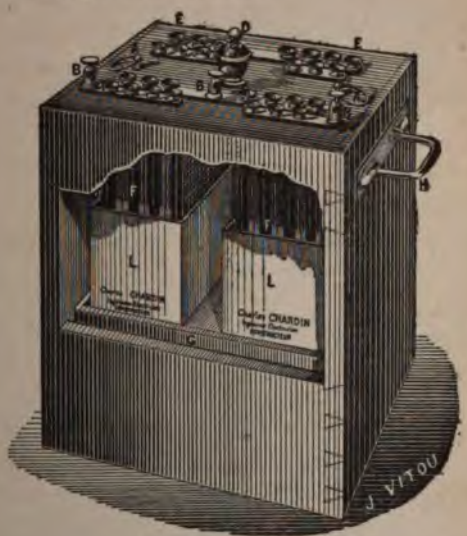


FIG. 29. — Pile N° 3.

A, Anneaux servant à enlever tout le système. — B, Prise du courant. — D, Bouton élévateur commandant la vis centrale. — E, Ecrous maintenant fixes les zincs et les charbons. — F, Éléments zinc et charbon. — G, Casier mobile, obéissant à la vis et au bouton D. — L, Récipients.

La *mise au repos* consiste dans le mouvement contraire du bouton A.

Pile n° 4. — Pour mettre cette pile en fonction, il suffit d'appuyer avec le pied ou la main sur la pédale P (fig. 30), qui fait plonger les couples C dans la solution de bichromate. Les ressorts E relèvent le système et empêchent le séjour inutile des éléments dans le liquide; le courant se recueille dans les tiges F, qui servent, en même temps, de guide au mouvement.

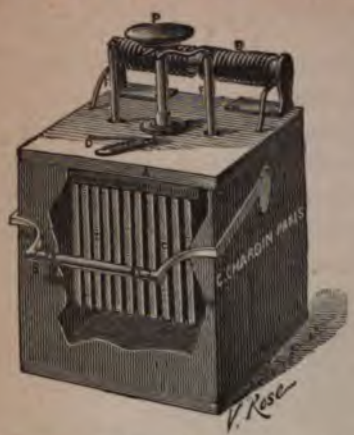


Fig. 30. — Pile à pédale de cabinet (N° 4).

A. — Planchette formant couvercle.
C. — Éléments zinc et charbon.
D. — Goupille pouvant arrêter le mouvement de la tige centrale en un point quelconque.
E. — Ressorts.
F. — Prises du courant.
P. — Pédale d'action.

PILE GALVANOCAUSTIQUE DE BOISSEAU DU ROCHER

Cette pile se compose (fig. 31) de deux vases superposés B et C, communiquant par un tube qui plonge dans le vase inférieur B, contenant une solution de bichromate de sodium additionnée d'acide sulfurique.

Le vase supérieur C contient les zincs et les charbons.

Pour faire fonctionner la pile il suffit d'exercer une pression dans le tube A au moyen d'une poire en caoutchouc.

Ainsi donc :

Au repos, aucun inconvénient pour les éléments, puisque le liquide en est complètement séparé par le plancher du vase.

Pour la mise en marche, simple pression d'air qui permet de faire monter le liquide à volonté.

Pour la mise au repos, le fait même d'enlever la poire permet au liquide de regagner son compartiment spécial.

La fig. 32 donne la vue d'une pile complète composée de deux éléments.

FIG. 31. — Pile de Boisseau du Rocher (Chardin.)

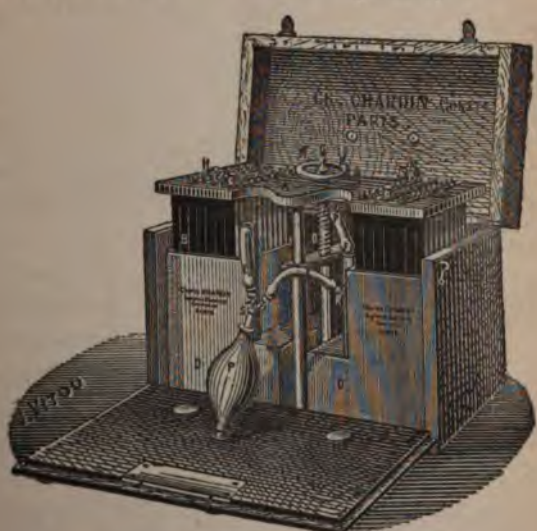


FIG. 32. — Pile de Boisseau du Rocher (Chardin).

A, planchette portant les éléments. — B, éléments zinc et charbon. — D, récipients en porcelaine. — E, Tube de caoutchouc fixé au récipient. — F, id., au repos. — G, manivelle. — H, anneaux pour enlever tout le système de piles. — M, bornes de prise du courant. — O, vis obéissant à la manivelle. — P, poire de caoutchouc. — S, robinet double.

Dans le modèle représenté par la fig. 33, un jeu de robinets G permet de faire fonctionner tel élément qu'il convient. L'emploi d'un tube, qui sert de réservoir ou de distributeur d'air, permet l'usage d'une poire unique pour la mise en marche instantanée de tout le système. La planchette qui supporte les éléments porte en même temps plusieurs bornes qui permettent également d'utiliser chaque élément séparément.

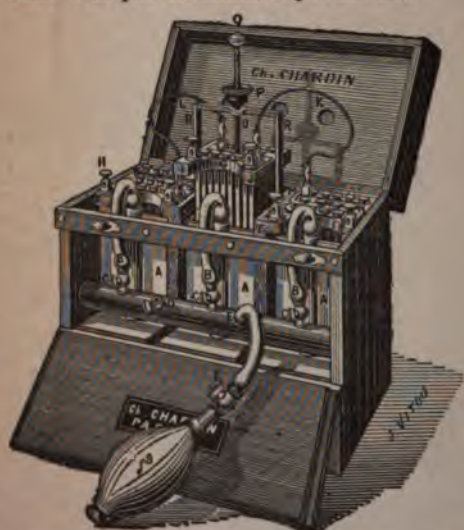


Fig. 33. — Pile de Boisseau du Rocher (Chardin).

A, B, Récipients. — C, Prises du courant. — D, Anneaux permettant d'enlever le système. — F, Prises d'air. — G, Robinet commandant chaque récipient. — H, Réservoir de distribution d'air. — Robinet d'échappement du réservoir.

Pile galvanocaustique de Trouvé (1875). — Dans la figure 34, on voit, en avant, à droite, trois plaques de charbon réunies ensemble : c'est le pôle positif de la pile; les trois plaques de zinc correspondantes sont à l'arrière-plan, réunies entre elles et à trois autres plaques de charbon; enfin, les trois dernières plaques de zinc sont réunies en avant et à gauche : c'est le pôle négatif de la pile qui est donc composé de deux éléments réunis en tension.

Ces deux éléments plongent dans une même auge contenant la solution de bichromate de potassium.

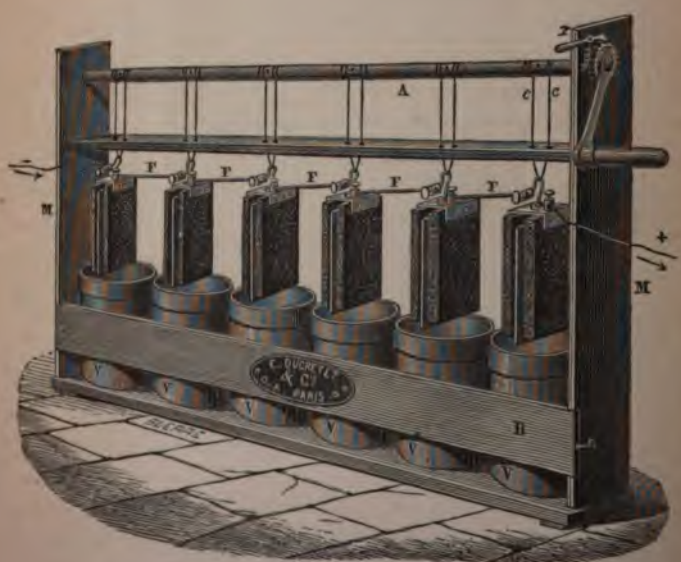
Fig. 34. — Pile Trouvé.

Un tube T permet de souffler de l'air qui arrive à la partie inférieure du liquide, l'agite et contribue à la dépolarisation. Cette pile, qui pèse 5 kg., a donné en court circuit à d'Arsonval les constantes suivantes :

Force électromotrice	4	volts.
Intensité	118	ampères.
Résistance.....	0,001	ohm.

Bunsen, Baudet, Ducretet, Gaiffe, Hauck, Jarriant, Stohrer, Tissandier, Trouvé et autres, établissent les éléments, ou seulement les zincs, sur des treuils qui permettent de les plonger dans le liquide ou de les en retirer à volonté.

La figure 35 représente une *pile à treuil*, système Ducretet.


A
C
C
F
F
F
F
F
F
M
M
+
B
V
V
V

La figure 36 montre à une échelle plus grande les détails de la garniture à crochet des électrodes.

Z est la lame de zinc, terminée par un crochet S, qui sert à suspendre les électrodes par l'intermédiaire des cordons *cc*, et porte une borne à laquelle est fixé le conducteur F; les lames de charbon C C' sont réunies par une pièce métallique P, isolée de la lame de zinc Z par un bloc d'ébonite E; elle porte une borne destinée à fixer le second conducteur de l'élément.

FIG. 36.

Le dispositif imaginé par Trouvé (1883) est représenté par la fig. 37.

Préparation de la solution. Dans une terrine en grès vernissé, contenant 12 litres d'eau (dose pour une pile de 6 couples), on jette 1800 g. de bichromate de potassium en *poudre ;* après avoir agité avec une baguette de verre, on ajoute 2700 g. d'acide sulfurique en *mince filet* et l'on agite constamment la solution. Le liquide ainsi obtenu est limpide et ne cristallise pas en se refroidissant. E = 1,9 à 2 volts.

Une pile de 6 éléments est capable de fournir sensiblement un demi-cheval-heure.

La consommation du zinc *minima* a été de 105 g. et la consommation *maxima* de 133 g., soit, en moyenne,

Fig. 37. — Pile Trouvé

122 g. par élément. La consommation théorique est de 53 g. par élément, ou 318 g. pour la pile de 6 éléments.

La consommation pratique est représentée par les chiffres suivants :

Zinc.....	732	grammes
Bichromate de potassium.....	1200	»
Acide sulfurique.....	3600	»

Pile de Byrne (1878). — Zinc^{Hg}-platine, solution composée de :

Eau.....	280	grammes
Bichromate de potassium.....	35	»
Acide sulfurique.....	56	»

L'électrode platine est composée d'une feuille de cuivre recouverte d'une lame de plomb, et sur laquelle on applique une feuille de platine. Cette disposition n'a d'autre but que de diminuer la résistance de l'électrode sans augmenter pour cela l'épaisseur de la lame de platine.

Cette pile est munie d'un soufflet en caoutchouc destiné à insuffler de l'air et agiter le liquide, afin de diminuer les effets dus à la polarisation. E = 1,73 à 1,97 volt.

Pile de Carpantier (1885). — C'est une pile à un seul liquide bichromaté. Les éléments de cette pile sont établis d'après ce principe. Si, dans un liquide, on plonge les deux branches d'un siphon amorcé, de façon que la plus longue soit près du fond du vase, et la plus courte près de la surface, les changements de densité dans le liquide y déterminent une circulation. Quand on réunit les deux électrodes de la pile, un courant s'établit, le zinc se dissout, augmente la densité du liquide, et la circulation commence ; le liquide chargé de zinc est déposé au fond du vase, laissant le liquide frais à la partie supérieure.

Chaque élément peut débiter 1,5 ampère.

FORCE ÉLECTROMOTRICE ET RESISTANCE DE QUELQUES COUPLES AU BICHROMATE (Du Moncel, 1881)

		E	R
Eau	100 g.	2,007 volts	8,60 ohms
Bichromate de potassium	17		
Acide sulfurique	22		
Eau	100 g.	1,986	9,56
Bichromate de potassium	10		
Acide sulfurique	16		
Eau	100 g.	1,925	8,50
Bichromate de potassium	6,6		
Acide sulfurique	13,33		

INFLUENCE DE LA PLUS OU MOINS GRANDE PROPORTION D'ACIDE SULFURIQUE DANS LA SOLUTION DE BICHROMATE SUR LA F. É-M. ET LA RÉSISTANCE DES PILES (Du Moncel, 1881)

		E	R
Bichromate de potassium	10,04 g.	2,039 volts	23,35 ohms
Eau	113		
Acide sulfurique	60		
Bichromate de potassium	8,38 g.	1,965	23,78
Eau	113		
Acide sulfurique	30		
Bichromate de potassium	7,5 g.	1,944	22,91
Eau	113		
Acide sulfurique	30		

INFLUENCE DE LA CHALEUR SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE ET LA RÉSISTANCE DU COUPLE ZINC^{Hg}-PLATINE SOLUTION DE BICHROMATE ADDITIONNÉE D'ACIDE SULFURIQUE (1)

(W. H. Preece, 1878.)

Température	Force électromotrice	Résistance
15°5.....	2,118 volt.....	0,85 ohm.
26,5.....	2,118 »	0,77 »
37,5.....	2,127 »	0,68 »
44,5.....	2,127 »	0,61 »
60,0.....	2,127 »	0,54 »
71,0..... ...	2,127 »	0,50 »
82,0.....	2,127 »	0,49 »
93,5..... ...	2,127 »	0,45 »

En remplaçant dans ce couple le platine par l'électrode de Byrne (cuivre-plomb-platine, voir page 135), Preece a obtenu les résultats suivants (2) :

Température	Force électromotrice	Résistance
26°5.....	1,868 volt.....	0,78 ohm.
37,5.....	2,030 »	0,61 »
44,4.....	2,073 »	0,35 »
60,0.....	2,127 »	0,24 »
71,0.....	2,127 »	0,19 »
82,0.....	2,127 »	0,17 »
93,5.....	2,127 »	0,14 »

Réactions chimiques des piles au bichromate de potassium : La solution de bichromate, telle qu'on la pré-

(1) Formule de Poggendorff.

(1) On a dû probablement opérer dans d'autres conditions, sans quoi la f. é-m. eut été la même dans les deux cas (D. T.).

pare ordinairement, constitue un mélange de sulfate de potassium, d'acide chromique et d'acide sulfurique.

Lorsque le zinc est plongé dans cette solution, il donne lieu aux réactions suivantes :

1° Décomposition de l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène et formation de sulfate de zinc ;

2° Réduction, au moyen de l'hydrogène, de l'acide chromique en oxyde de chrome ;

3° Combinaison de l'oxyde de chrome avec l'acide sulfurique (sulfate chromique) ;

4° Combinaison du sulfate de potassium avec le sulfate chromique (alun de chrome);

En définitif, l'action du zinc sur la solution de bichromate peut se représenter par l'équation suivante :

$$3\ Zn + Cr^2O^7K^2 + 7\ SO^4H^2 = 3\ SO^4\ Zn + (SO^4)^3\ Cr^2\ SO^4K^2 + 7\ H^2O.$$

Il résulte que, pour 3 molécules de zinc (65 × 3), il faut employer 7 molécules d'acide sulfurique (98 × 7) et 1 molécule de bichromate de potassium ($Cr^2O^7K^2$ = 287 g.) Pour dissoudre donc 1 p. en poids de zinc, il faut 1,52 de bichromate et 3,5 p. d'acide sulfurique.

Suivant Du Moncel (1881), sous l'influence de l'hydrogène dégagé par suite de l'oxydation du zinc, le sesquioxyde de chrome du sulfate de chrome entrant dans l'alun se trouve désoxydé et passe à l'état de protoxyde ; il se forme alors, non plus de l'alun de chrome, mais un sulfate double de potasse et de protoxyde de chrome. C'est ce qu'indique la couleur bleue que prend la solution après un certain temps de fermeture du circuit. Mais ce sel ne tarde pas à repasser en partie à l'état

d'alun de chrome, sous l'influence de l'oxygène de l'air dissous dans l'eau.

En même temps, une partie de l'acide sulfurique du sulfate de chrome décomposé réagit sur l'oxyde de zinc pour former un sulfate ou sous-sulfate de zinc.

Le même effet se produit sans doute sur le sulfate de potassium; car on voit, dans la pile de Selmi au sulfate de potassium (voir page 111), qu'un développement électrique assez énergique résulte de la réduction de ce sel par l'oxyde de zinc provenant de la décomposition de l'eau, et qu'il se dépose sur l'électrode négative de la potasse.

Pile de D. Tommasi (1881). — Zinc^{Hg}-charbon, solution de bichromate de sodium ainsi composée :

Eau	1000	g.
Bichromate de sodium	300	»
Acide sulfurique	450	»

E = 1,8 à 1,9 volt.

Réaction chimique : Elle est la même que précédemment, sauf qu'à la place de l'alun de chrome il se forme un sulfate double de chrome et de sodium.

Sel de Voisin et Drosnier. — *Préparation.* Dissoudre à chaud 100 parties de sulfate de potassium dans 400 parties d'acide sulfurique et ajouter ensuite par petites portions à la fois 170 p. de bichromate de potassium pulvérisé. Lorsque le bichromate s'est dissous, couler le liquide dans des moules et, après solidification, conserver le produit dans des flacons bouchés.

Pour s'en servir, le dissoudre dans 5 fois son poids d'eau.

Le sel de Voisin et Drosnier paraît être constitué par un mélange de sulfate acide de potassium (SO^4KH) et d'une combinaison solide d'acide sulfurique et d'acide chromique (CrO^3, 2 SO^3).

Pour reconnaître si une solution de bichromate de potassium ou de sodium est épuisée, il suffit d'en prendre quelques cm^3 dans un verre à expérience et d'y faire tomber quelques gouttes d'une solution étendue d'azotate d'argent.

Si la solution renferme de l'acide chromique, même en petite quantité, on obtiendra un précipité rouge de chromate d'argent.

Pile de Cloris-Baudet.
— *de Fuller.*
— *de Gandini.*
— *de Le Goarant de Tromlin.*
— *de Radiguet.*
— *de Thomson.*
— *de Tissandier.*

(Pour la description de ces couples, voir *Piles à deux électrolytes*).

Pile de Chutaux. — Zinc^{Hg} entouré de sable occupant la moitié du vase dans le sens vertical. Charbon entouré de poudre de charbon occupant l'autre moitié du vase. Une couche de sable recouvre le tout. Le liquide excitateur est contenu dans un flacon renversé, d'où il coule goutte à goutte, traverse l'élément et sort par un orifice pratiqué au fond du vase. On dispose plusieurs éléments en colonne verticale, de façon que le liquide tombe de chaque élément dans l'élément placé au-dessous.

Le liquide excitateur employé dans cette pile a pour composition :

Eau	1500	g.
Bichromate de potassium	100	»
Sulfate mercurique	50	»
Acide sulfurique à 66°	200	»

Ce liquide donne une f. é-m. un peu inférieure à celle de la pile au bichromate ordinaire, mais la polarisation semble moindre.

Pile de Partz.— Zinc^{Hg}-charbon, solution contenant :

Chlorure de zinc	15	parties
Bichromate d'ammonium	15	»
Eau	100	»

E = 1,45 volt.

Réaction chimique : Dégagement d'hydrogène et d'ammoniaque, et formation d'un chromo-oxychlorure de zinc.

Pile de Ponci.— Zinc^{Hg}-charbon, solution composée de :

Bichromate de potassium	1	partie
Eau	10	»
Acide chlorhydrique	5	»

Dans cette pile, les différents éléments sont disposés de façon à permettre au liquide excitateur de circuler d'une façon continue.

Pile de Putot.— Zinc^{Hg}-charbon, solution contenant :

Bisulfate de potassium	100	grammes
Chlorochromate de potassium	30	»
Eau	500	»

On obtient le chlorochromate de potassium en fondant dans un creuset de terre 9 parties de chlorure de potassium et 17 parties de bichromate de potassium.

Cette pile a été adoptée par le génie militaire, pour la raison qu'elle évite le maniement d'aucun acide, et, qu'en outre, on ne doit transporter aucune solution, puisque le bisulfate et le chlorochromate de potassium sont solides, et qu'il suffit de les dissoudre tout simplement dans l'eau.

Pile de Delaurier. — Zinc^{Hg}-charbon, solution ainsi composée :

Eau	400	grammes
Bichromate de potassium	45	»
Acide sulfurique à 66°	90	»
Sulfate de sodium	40	»
Sulfate ferreux	40	»

INFLUENCE DE L'ÉLECTRODE POSITIVE SUR LA F. É-M. DU COUPLE AU BICHROMATE

Konstantinoff a observé que si, dans ce couple, on emploie du platine au lieu de charbon de cornue comme électrode positive, le dégagement électrique est infiniment moins considérable, et la force de la pile notablement diminuée.

Pour plus de détails, voir page 61 et *Piles à deux électrolytes*

Pile de L. Roberts (1886). — Zinc-charbon, solution contenant un mélange de permanganate de potassium, de bichromate de potassium, de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium. E = 1,8 volt (fig. 38).

Fig. 38. — Pile Roberts.

TABLEAUX DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES COUPLES A UN SEUL ÉLECTROLYTE

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES COUPLES A ACIDE SULFURIQUE DILUÉ

(BECQUEREL)

	Valeur de E en circuit ouvert
Zinc^{Hg}-zinc	0,04 volt
Potassium-zinc	1,12
Zinc-or	1,54
— platine	1,54
— charbon	1,54
— argent	1,05
— cuivre	1,00
— antimoine	1,00
— bismuth	0,97
— cobalt	0,86
— nickel	0,85
— aluminium	0,75
— fer	0,60
— étain	0,52
— plomb	0,52
— cadmium	0,32

Suivant D. Tommasi, la f. é-m. du couple zinc-platine est bien inférieure à celle du couple zinc-charbon (Voir page 98).

FORCES ÉLECTROMOTRICES
PRODUITES PAR QUELQUES METAUX ET QUELQUES ALLIAGES
DANS LEUR CONTACT AVEC L'EAU DE MER (BECQUEREL)

Métaux	Force électromotrice, celle du zinc étant 100.
Zinc	100,0
Fer zingué	95,5
Fer doux	65,4
Fer, tôle cassante	64,0
Plomb	53,3
Cuivre rouge	30,9

Alliages de zinc et de cuivre

Zinc	100,0
Cuivre	31,9

COMPOSITION DES ALLIAGES

Zinc	Cuivre	
77,7	22,2	96,9
67,9	31,4	90,3
70,0	30,0	75,0
64,9	35,1	42,0
60,4	39,6	37,0
59,0	50,0	35,4
54,2	45,8	35,0
45,7	54,3	32,4

Alliages de zinc et de plomb	Force électromotrice, celle du zinc étant 100
Plomb	53,3

Zinc	Plomb	Cuivre	
50,0	50,0	»	100,0
33,3	66,6	»	92,5
20,0	80,0	»	92,5
60,0	20,0	30	35,4

Tableau indiquant le sens du courant que produit le même couple, suivant le liquide dans lequel il est plongé (FARADAY).

Acide azotique étendu	Acide sulfurique étendu	Acide Chlorhydrique	Acide azotique concentré	Solution de potasse	Sulfhydrate de potassium incolore	Sulfhydrate de potassium jaune
1 Argent	1 Argent	3 Antimoine	5 Nickel	1 Argent	6 Fer	6 Fer
2 Cuivre	2 Cuivre	1 Argent	1 Argent	5 Nickel	5 Nickel	5 Nickel
3 Antimoine	3 Antimoine	5 Nickel	3 Antimoine	2 Cuivre	4 Bismuth	4 Bismuth
4 Bismuth	4 Bismuth	4 Bismuth	2 Cuivre	6 Fer	8 Plomb	3 Antimoine
5 Nickel	5 Nickel	2 Cuivre	4 Bismuth	4 Bismuth	1 Argent	8 Plomb
6 Fer	6 Fer	6 Fer	6 Fer	8 Plomb	3 Antimoine	1 Argent
7 Etain	8 Plomb	8 Plomb	7 Etain	3 Antimoine	7 Etain	7 Etain
8 Plomb	7 Etain	7 Etain	8 Plomb	9 Cadmium	2 Cuivre	9 Cadmium
9 Cadmium	9 Antimoine	9 Cadmium	10 Zinc	7 Etain	10 Zinc	2 Cuivre
10 Zinc	10 Zinc	10 Zinc	9 Cadmium	10 Zinc	9 Cadmium	10 Zinc

Chaque métal est affecté d'un numéro qui indique l'ordre dans lequel il doit être placé si le liquide employé est un acide étendu, le sens du courant étant toujours tel que le métal qui suit est celui qui détermine le sens du courant quand il forme un couple avec l'un de ceux qui précèdent. Dans chaque colonne le métal le dernier inscrit est plus attaqué que celui qui le précède et joue, par conséquent, le rôle d'électrode négative.

INVERSION DU COURANT DANS LES COUPLES

Si l'on plonge un couple cuivre-argent dans une solution de sulfure de potassium, on observe les faits suivants.

1° Le cuivre est attaqué le premier et, par conséquent, le courant qui en résulte est dirigé du cuivre à l'argent.

2° Au bout de quelque temps, le courant cesse ; l'argent se couvre de sulfure, et cette réaction chimique donne lieu à un courant dirigé en sens inverse du courant primitif, et, en même temps, la couche de sulfure qui avait été formée sur le cuivre se dissout.

3° Finalement, le cuivre est de nouveau attaqué, le courant change encore une fois de direction, et ces inversions se répètent plusieurs fois de suite (Faraday).

Si l'on forme un couple cuivre-fer, le pôle positif se trouve du côté du cuivre dans l'eau salée ou acidulée ou dans une solution de potasse. Ce même pôle se trouve, au contraire, du côté du fer, quand on plonge le couple dans l'ammoniaque.

Un couple formé de plomb et cuivre a son pôle négatif du côté du plomb dans l'acide azotique étendu, et du côté du cuivre dans le même acide concentré (De la Rive).

Voir page 53.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DU COUPLE MAGNÉSIUM-PLATINE PLONGEANT DANS DIFFÉRENTS LIQUIDES (1)

(G. Gore, 1885)

Dissolutions	Forces électromotrices Température 15° 6	Température 71°1
Acide sulfurique	1,92 volt	
— formique	1,84	2,08 volts
— oxalique	1,73	1,88
— tartrique	1,68	1,84
Chlorure de potassium	1,44	1,53
Bromure »	1,67	1,75
Iodure »	1,58	1,44
Cyanure »	1,48	
Chlorate »	1,73	2,13
Sulfate »	1,50	1,48
Chlorure de sodium	1,50	1,53
Sulfate de magnésium	1,75	1,64
Alun de potassium	1,81	1,73
Alun d'ammonium	1,70	1,84

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES COUPLES A ACIDE SULFURIQUE DILUÉ

(Poggendorff, 1845)

Acide sulfurique, 1 partie; eau, 49 parties.

Zinc - étain	0,441 volt
Etain - cuivre	0,442
Zinc - cuivre	0,890
Fer - cuivre	0,440
Zinc - argent	1,137
— cadmium	0,366
Cadmium - fer	0,206
Zinc^{Hg} - fer	0,580
— étain	0,573

(1) C'est D. Tommasi (1865) qui a, le premier, employé le magnésium comme métal actif dans les couples voltaïques.

Acide nitrique (1,22 poids spécifique) avec 9 fois son poids d'eau.

Zinc^{Hg} - cuivre	0,882 volt
— platine	1,495
Cuivre - platine	0,616

Acide chlorhydrique (D = 1,113) 1 partie; eau, 9 parties.

Zinc^{Hg} - cuivre	0,788 volt
— platine	1,537
Cuivre - platine	0,743
Argent - platine	0,620

Potasse, 1 partie; eau, 6 parties.

Zinc - fer	1,003 volt
— argent	1,198
— platine	1,257
— antimoine	0,541

Carbonate de potasse, solution concentrée.

Zinc - fer	0,832 volt
— cuivre	0,909
— platine	1,078
Fer - cuivre	0,077

Chlorure de potassium, solution concentrée.

Zinc - fer	0,476 volt
— cuivre	0,743
— platine	1,346
Fer - cuivre	0,260

Bichromate de potassium, 3 parties; acide sulfurique, 4 parties; eau, 18 parties.

Zinc - cuivre	0,961 volt
— charbon	1,574
— platine	0,977

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES COUPLES A ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU

(POGGENDORFF et BECQUEREL)

	En circuit ouvert	Après la polarisation
Zinc-argent.....	1,03 volt	»
Zinc^{Hg}-cuivre.....	0,94	0,44 volt.
» argent	1,24	0,52
» platine	1,44	0,65

Suivant D. Tommasi, la f. é-m. du couple zinc-platine est bien inférieure à celle du couple zinc-charbon (1,37 valeur maxima; 0,85 valeur minima).

Ce fait, constaté pour la première fois par D. Tommasi, a été depuis confirmé par Berthelot et d'autres savants.

En général, la f. é-m. d'un couple quelconque M-M' est d'autant plus forte que le volume d'air condensé par l'électrode inactive est plus grand (1).

FORCES ÉLECTROMOTRICES DUES A L'ACTION DES LIQUIDES SUR LES MÉTAUX

(E. BECQUEREL, 1855.)

Le procédé employé par Becquerel consiste à se servir de deux diaphragmes placés dans un vase; l'un est rempli d'acide azotique, l'autre de la dissolution qui doit réagir sur le métal oxydable; le vase contient la même solution. On a ainsi un couple à courant cons-

(1) Voir *Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. des piles*, page 98.

tant, dans lequel la lame négative est sans cesse dépolarisée dans son contact avec l'acide azotique. On commence par déterminer l'effet électrique résultant de l'action des deux liquides l'un sur l'autre; puis, on retranche le nombre obtenu de celui qui exprime l'effet du couple; la différence donne la f. é-m. produite, quand le métal est seul attaqué.

Métaux	Composition du liquide		
	Acide sulfurique.. 1 Eau 9	Acide chlorhydrique 1 Eau 10	Potasse ..... 1 Eau 4
Amalgame de potassium à 1 %.	2,334 volts	»	»
Zinc amalgamé..	1,389	1,406 volt	1,377 volt
Zinc pur.....	1,347	1,392	1,326
Cadmium	1,066	1,134	0,950
Plomb..... ...	0,896	0,905	0,850
Etain.....	0,888	0,913	1,143
Fer.....	0,828	0,845	0,850?
Aluminium	0,692	1,134	1,445
Nickel.....	0,607	0,658	0,408
Cobalt.....	0,590	0,641	0,527
Bismuth.....	0,498	0,561	0,612
Antimoine	0,473	0,488	0,819?
Cuivre.....	0,473	0,624	0,561
Argent.....	0,293	0,643	0,000
Mercure.....	0,425	»	»
Or.....	0,000	»	»
Platine.....	0,000	»	0,170?

Le fer, le nickel et le cobalt, dans les premiers instants, donnent une action bien marquée; mais, aussitôt que le courant circule, il diminue d'intensité, et les métaux agissent comme s'ils étaient moins attaqués et devenaient inactifs comme le fer passif. On fait cesser cet effet en plongeant ces métaux dans l'acide sulfurique étendu.

Il y a deux métaux qui conservent, avec presque tous

les liquides, à peu près les mêmes rapports de f. é-m., c'est le zinc et le plomb.

Quand on veut avoir la f. é-m. d'un couple simple formé de deux métaux différents plongés dans un des liquides précédents, il faut prendre la différence des forces électromotrices de chacun d'eux. Ainsi, avec les couples zinc-platine et zinc-cuivre et acide sulfurique étendu, on a :

Zinc-platine..... 1,347 — 0,000 = 1,347.
Zinc-cuivre ..... 1,347 — 0,473 = 0,874.

	Forces électromotrices			
	Action des couples simples formés par les différents métaux associés au zinc amalgamé et après polarisation.	Force électromotrice des différents métaux plongés dans l'eau acidulée.	Force électromotrice de la lame positive des couples augmentée de l'effet dû à la polarisation de l'hydrogène.	Effet dû à la polarisation des lames métalliques par l'hydrogène.
Or.....	0,507 volt	»	0,830 volt	0,830 volt
Platine.....	0,601	»	0,745	0,745
Argent.....	0,484	0,178 volt	0,854	0,676
Mercure....	0,297	0,365	1,041	0,676
Cuivre	0,416	0,460	0,926	0,466
Zinc^{Hg}	— 0,034	1,328	1,372	0,044
Zinc pur....	0,034	1,309	1,304	— 0,005

Les nombres de la quatrième colonne ont été obtenus en retranchant ceux de la deuxième colonne de 1,328 volt, représentant la f. é-m. du zinc amalgamé, ou la puissance du couple zinc amalgamé platine avant toute polarisation. Les nombres de la cinquième colonne sont les différences des nombres de la quatrième colonne et de la troisième; ils expriment les effets de la polarisation par l'hydrogène seul.

FORCES ÉLECTROMOTRICES MAXIMA ET MINIMA DE QUELQUES COUPLES A UN SEUL ÉLECTROLYTE

(E. Reynier)

Reynier a mesuré ces deux valeurs extrêmes au moyen de deux modèles de pile, spécialement agencées dans ce but, qu'il a appelés *pile à maxima* et *pile à minima*. La première de ces deux piles a son électrode positive 300 fois plus grande que la négative ; dans la seconde, c'est, au contraire, l'électrode positive qui est très petite ; on mesure sa f. é-m. après une longue fermeture en court circuit.

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 cm³*
	Acide sulfur. monohydraté.	*2 —*

	Maxima	Minima
Zinc-platine	»	0,5 volt
— iridium	»	0,270
— or	»	< 0,156
— argent	»	< 0,098
— charbon	1,22 volt	0,04
— plomb	0,55	0,144
— cuivre	0,94	0,194
— fer	0,429	0,309
Zinc^{Hg}-platine	»	0,561
— argent	»	0,108
— charbon	1,26	0,226
— plomb	0,684	0,152
— cuivre	1,072	0,272
— fer	0,476	0,323
— zinc	»	0,09
Fer-cuivre	0,50	»

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 grammes*
	Chlorure de sodium	*250* —

	Maxima	Minima
Zinc-platine	»	0,034 volt.
— iridium	»	0,052
— or	»	< 0,028
— charbon	1,08 volt.	< 0,040
— argent	»	0,043
— cuivre	0,78	0,025
— fer	0,378	0,046
— plomb	0,503	0,044
Zinc^{Hg}-cuivre	0,82	»
— — fer	0,469	»
— — plomb	0,52	»
Fer-cuivre	0,26	»
Plomb-cuivre	0,26	»

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 grammes*
	Chlorure de zinc	*110* —

	Maxima	Minima
Zinc-cuivre	0,85 volt.	»
Zinc^{Hg}-cuivre	0,86	»

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 grammes*
	Sulfate de zinc	*500* —

	Maxima	Minima
Zinc-cuivre	0,998 volt.	»
Zinc^{Hg}-cuivre	1,04	»

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 grammes*
	Soude à la chaux	*250* —

	Maxima	Minima
Zinc-cuivre	1,06 volt.	»
Zinc^{Hg}-cuivre	1,09	»

Liquide excitateur	*Eau*	*1000 grammes*
	Acide sulfurique.....	*60* —

	F. é-m. initiale	F. é-m. après quelques minutes	F. é-m. après quelques heures
Zinc distillé-charbon	1,37 volt	1,0 volt	0,83 volt

(Berthelot et D. Tommasi).

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COMBINAISONS VOLTAÏQUES A ÉLECTRODE NÉGATIVE CLOISONNÉE (E. Reynier).

	Neuf	Polarisé
Zinc ordinaire cloisonné, cuivre nu et acide sulfurique étendu.....	0,848 volt	0,441 volt
Zinc ordinaire cloisonné, fer nu, acide sulfurique étendu	0,401	0,409
Zinc amalgamé cloisonné, fer nu, acide sulfurique étendu	0,466	0,466
Zinc amalgamé cloisonné, fer nu, solution de bisulfate de sodium à 20 °/₀.	0,504	0,509

FORCES ÉLECTROMOTRICES DU PLATINE ET DU PALLADIUM HYDROGÉNÉS

Zinc^{Hg}-platine, acide sulfurique étendu.	0,513	volt environ.
Zinc^{Hg}-palladium, » »	0,365	» »

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COUPLES VOLTAÏQUES PLONGEANT DANS UN MÉLANGE COMPOSÉ DE 5 PARTIES D'ACIDE AZOTIQUE ET DE 11 PARTIES D'EAU

(G. Gore, 1885.)

Zinc-cadmium	0,2131 volt
— plomb	0,3901
— étain	0,4301
— fer	0,4867
— aluminium	0,5057
— nickel	0.8571
— cuivre	0,8970
— argent	1,1490
— palladium	1,1828
— or	1,4150
— platine	1,4293
Cadmium-platine	1,2162
Plomb —	1,0392
Etain —	0,9992
Fer —	0,9426
Aluminium —	0,9236
Nickel —	0,5722
Cuivre —	0,5223
Argent —	0,2803

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES A UN SEUL LIQUIDE (B. C. DAMIEN, 1885)

TABLEAU I. — *Piles formées par le zinc, le cuivre et diverses dissolutions salines.*

NATURE DE LA DISSOLUTION	DENSITÉ à 15°	COMPOSITION centésim	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A									
			0.	5.	12.	26.	40.	91.	155.	191.	290.	340.
			v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Sulfate de potasse.....	1,036	4,5	1,035	0,920	0,889	0,842	0,813	0,761	0,721	0,635	0,629	0,602
— soude.....	1,038	10 *	1,012	0,938	0,907	0,903	0,890	0,840	0,761	0,653	0,512	0,404
— ammoniaque	1,075	13,1	1,012	0,838	0,632[1]							
— magnésie....	1,035	5,8*	1,047	1,064	1,047	1,053	1,061	1,058	1,056	1,058	1,063	1,051
— alumine.....	1,135	»	1,050	1,037	1,011[1]							
— zinc.....	1,064	9,2*	1,004	1,024	1,018	0,970	0,945	0,940	0,945	0,970	0,976	0,962
Azotate de potasse.....	1,061	10	0,717	0,691	0,670	0,627	0,576	0,570	0,560	0,565	0,529	0,518
— soude.	1,183	25	0,666	0,664	0,656	0,599	0,585	0,580	0,589	0,604	0,579	0,562
— ammoniaque	1,081	14,7	0,700	0,362[1]								
— baryte	1,028	3,3	0,725	0,710	0,700	0,690	0,633	0,660	0,602	0,584	0,611	0,597
— strontium...	1,088	10	0,745	0,750	0,723	0,686	0,669	0,630	0,600	0,557	0,528	0,517
Carbonate de potasse ..	1,061	6,8	0,203	0,088	0,074	0,056	0,050	0,039	0,031	0,021	0,020	0,018
— soude	1,046	11	0,214	0,140	0,080	0,070	0,061	0,058	0,051	0,038	0,040	0,032
Chlorure de potassium.	1,077	12	0,788	0,916	0,921	0,888	0,801	0,805	0,771	0,797	0,794	0,781
— sodium....	1,061	8,5	0,805	0,914	0,915	0,895	0,840	0,723	0,614	0,578	0,571	0,532
— ammonium	1,039	13	0,845	0,853[1]								
— baryum ...	1.110	12	0,782	0,803	0,811	0,884	0,927	0,902	0,853	0,788	0,802	0,767
— calcium ...	1,212	23	0,743	0,673	0,682	0,683	0,675	0,683	0,676	0,680	0,702	0,673
— zinc	1,384	37,5	0,746	0,750	0,785	0,740	0,744	0,602	0,325	0,147	0,225	0,302
Iodure de potassium...	1,169	20	0,591	0,579	0,437[2]							
Bromure de potassium.	1,112	14,5	0,735	0,863	0,860	0,841	0,819	0,782	0,603	0,641	0,702	0,653
Eau pure.....	»	»	0,916	0,737	0,673	0,558	0,369	0,380	0,403	0,427	0,488	0,433
Eau ordinaire	»	»	0,811	0,802	0,749	0,653	0,609	0,604	0,680	0,676	0,643	0,625

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté. [1] Cuivre rongé [2] Dépôt abondant sur le zinc.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES A UN SEUL LIQUIDE (B. C. DAMIEN, 1885)

TABLEAU II. — *Piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions salines.*

NATURE DE LA DISSOLUTION	DENSITÉ à 15°	COMPOSIT^on centés.	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A									
			0.	19.	33.	54.	69.	95.	121.	220.	260.	310.
			v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Sulfate de potasse.....	1,036	4,5	0,555	0,474	0,419	0,495	0,487	0,449	0,440	0,548	0,436	0,425
— soude.....	1,038	10 *	0,489	0,437	0,425	0,394	0,375	0,372	0,365	0,455	0,414	0,391
— ammoniaque	1,075	13,1	0,455	0,256	0,250	0,203	0,222	0,218	0,206	0,348	0,321	0,297
— magnésie....	1,035	5,8*	0,537	0,437	0,449	0,566	0,602	0,650	0,643	0,683	0,602	0,599
— alumine.....	1,035	»	0,317	0,244	0,255	0,252	0,242	0,227	0,203	0,181	0,178	0,162
— zinc.....	1,064	9,2*	0,514	0,308	0,216	0,232	0,227	0,233	0,219	0,215	0,209	0,200
— cuivre.....	1,079	12,1*	0,270	0,188	0,166	0,171	0,196	0,205	0,237	0,286	0,209	0,201[1]
Acide sulfuriq. concent.	1,792	85,8*	0,800	0,425	0,427	0,329	0,470	0,480	0 540	0,675	0,591	0,547
Bisulfate de soude.....	1,304	»	0,333	0,237	0,222	0,216	0,242	0,237	0,226	0,263	0,241	0,227
Azotate de potasse.....	1,061	10	0,621	0,552	0,578	0,600	0,580	0,572	0,580	0,660	0,579	0,575
— soude.....	1,183	25	0,575	0,583	0,614	0,623	0,602	0,579	0,547	0,535	0,521	0,502[1]
— ammoniaque	1,081	14,7	0,615	0,620	0,601	0,594	0,590	0,582	0,571	0,586	0,573	0,563
— baryte.....	1,028	3,3	0,510	0,520	0,593	0,626	0,620	0,603	0,609	0,611	0,602	0,587
— strontiane...	1,088	10	0,618	0,606	0,654	0,620	0,618	0,607	0,577	0,538	0,526	0,517[1]
— plomb.....	1,293	18,3	0,670	0,718	0,679	0,618	0,642	0,657	0,675	0,721	0,691	0,653
Carbonate de potasse..	1,061	6,8	0,603	0,542	0,601	0,588	0,591	0,575	0,555	0,543	0,532	0,521
— soude...	1,046	11	0,573	0,572	0,583	0,598	0,593	0,582	0,566*	0,552	0,547	0,533
Arsèniate de soude....	1,022	5,3*	0,587	0,443	0,462	0,436	0,417	0,452	0,421	0,441	0,419	0,409

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté. [1] Dépôt sur le plomb.

TABLEAU II (suite). — *Piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions salines.*

NATURE DE LA DISSOLUTION	DENSITÉ à 15°	COMPOSITION centésim.	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A									
			0.	19.	33.	54.	69.	95.	121.	220.	260.	310.
			v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Chlorure de potassium.	1,077	12	0,673	0,437	0,254	0,305	0,309	0,295	0,331	0,430	0,406	0,401
— sodium....	1,061	8,5	0,637	0,357	0,385	0,404	0,422	0,401	0,397	0,501	0,430	0,409
— ammonium	1,039	13	0,627	0,242	0,341	0,362	0,357	0,342	0,327	0,313	0,302	0,318
— baryum....	1,110	12	0,591	0,496	0,462	0,526	0,496	0,502	0,526	0,542	0,523	0,511
— calcium....	1,212	23	0,834	0,623	0,680	0,615	0,623	0,617	0,609	0,609	0,602	0,597
— zinc.....	1,384	37,5	0,727	0,735	0,778	0,838	0,821	0,801	0,743	0,673	0,621	0,606
Iodure de potassium...	1,169	20	0,659	0,491	0,512	0,627	0,632	0,625	0,647	0,715	0,690	0,682
Bromure de potassium.	1,112	14,5	0,550	0,220	0,230	0,254	0,260	0,253	0,282	0,310	0,277	0,269
Chlorate de sodium....	1,128	20,2	0,686	0,691	0,580	0,582	0,577	0,601	0,582	0,612	0,594	0,577[1]
— potassium..	1,018	3,3	0,614	0,570	0,571	0,609	0,618	0,602	0,593	0,556	0,542	0,531
Phosph. basiq. de soude	1,033	7,5*	0,546	0,587	0,588	0,620	0,635	0,637	0,629	0,661	0,642	0,637
Phosph. ord. de soude.	1,019	4,65*	0,591	0,494	0,471	0,488	0,480	0,462	0,403	0,375	0,417	0,401
Sel de phosphore.....	1,044	»	0,485	0,399	0,422	0,409	0,397	0,407	0,402	0,422	0,395	0,382
Pyrophosph. de soude.	1,039	»	0,752	0,670	0,674	0,603	0,592	0,540	0,501	0,422	0,487	0,435
Acétate de sodium.....	1,059	11,2	0,684	0,655	0,681	0,679	0,662	0,665	0,653	0,635	0,626	0,617
Borax.....	1,008	»	0,575	0,475	0,509	0,499	0,487	0,472	0,468	0,460	0,451	0,441
Silicate de potassium..	1,314	»	0,766	0,657	0,709	0,722	0,725	0,719	0,692	0,601	0,575	0,591
Eau ordinaire.....	»	»	0,579	0,560	0,560	0,591	0,560	0,542	0,519	0,524	0,508	0,501[2]

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté. [1] Dépôt sur le plomb. [2] Dépôt cristallisé au fond du flacon.

Tableau III.

Les dissolutions salines sont les mêmes que dans les expériences précédentes, et les mesures ont toujours été faites quelques heures après le montage des couples.

(B. C. Damien)

	Zinc ordinaire	Zinc amalgamé
	v	v
Eau pure (cuivre)	0,916	0,928
Eau légèrement acidulée (plomb)..	0,547	0,629
— — (fer).....	0,432	0,482
Sulfate de potasse (cuivre)....	1,035	1,067
— de soude —	1,012	1,037
— d'ammoniaque —	1,012	1,019
— de magnésie —	1,047	1,059
— d'alumine —	1,050	1,062
— de zinc —	1,004	1,047
Azotate de potasse —	0,717	0,757
— de soude —	0,666	0,702
— d'ammoniaque —	0,700	0,723
— de baryte —	0,725	0,728
— de strontiane —	0,745	0,757
Carbonate de potasse —	0,203	0,252
— de soude —	0,214	0,257
Chlorure de potassium —	0,788	0,802
— de sodium —	0,805	0,810
— d'ammoniaque —	0,845	0,850
— de baryum —	0,782	0,820
— de calcium —	0,743	0,741
— de zinc —	0,746	0,752
Iodure de potassium —	0,591	0,612
Bromure de potassium —	0,735	0,752

INFLUENCE DU TEMPS SUR LA F. É-M. DU COUPLE ZINC-CUIVRE ET EAU DE SOURCE

	Zinc amalgamé v.	Zinc ordinaire v.
Après 2 heures	0,928	0,811
5 jours	0,848	0,802
12 —	0,792	0,749
26 —	0,660	0,653
40 —	0,582	0,609
91 —	0,489	0,604
155 —	0,499	0,680
191 —	0,329	0,676
290 —	0,302	0,643
340 —	0,273	0,625

COUPLE (ZINC-CUIVRE) — SULFATE DE MAGNÉSIUM

(B. C. DAMIEN, 1885)

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION

Dissolutions	Densité à 15°	SO^4Mg pour cent	Force électromotrice
1	1,010	1,2	1,048 volt.
2	1,035	3,1	1,052
3	1,151	14,1	1,050
4	1,200	18,2	1,063
5	1,247	21,9	1,047
6	1,288	25	1,043

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Pour des températures variant entre [illegible] et [illegible], les forces électromotrices sont restées à peu près les mêmes, [illegible] à [illegible] volt.

INFLUENCE DE LA FERMETURE DU CIRCUIT

Durée de la fermeture du circuit	Force électromotrice
1 minute	[illegible] volt
2 »	[illegible]
5 »	[illegible]
1 heure	[illegible]
5 »	[illegible]
12 »	0,715

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS ALCALINES SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE ZINC^{Hg}-PLATINE (S. C. DANIEL, 1885)

SOLUTIONS DE SOUDE

Densité à 15°	NaHO pour cent	Force électromotrice
1,249	23,5	1,342 volt
1,177	16	1,325
1,138	12	1,321
1,096	8	1,297
1,052	4,9	1,308
1,032	3	1,282
1,020	2	1,287
1	0	1,083

SOLUTIONS DE POTASSE

Densité à 15°	KHO pour cent	Force électromotrice
1,230	2,5	1,390 volt
1,182	19,8	1,380
1,143	17	1,381
1,100	13	1,368
1,074	10	1,358
1,051	6,8	1,349
1,035	4,5	1,344
1,022	3	1,352
1,013	1,8	1,321
1,002	0,2	1,282
1	0	1,083

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE ZINC^{Hg} - PLATINE

(B. C. Damien, 1885)

Densité à 15°	SO^4H^2 pour cent	Force électromotrice
1,831	92	1,264 volt
1,670	74,5	1,275
1,493	59,3	1,291
1,332	43	1,302
1,223	30	1,345 maximum
1,151	19,8	1,322
1,113	15,8	1,275
1,065	9,5	1,265
1,023	3,7	1,245
1	0	1,083

[illegible] DES MÉTAUX AMALGAMÉS

[illegible]

1° Lorsque il se produit un échauffement de température pendant la combinaison du métal avec le mercure, et que, partant, la chaleur de constitution de l'amalgame est plus grande que celle du métal, ce dernier s'élève dans l'ordre des éléments positifs.

Les métaux qui deviennent électro-positifs en s'alliant au mercure sont les suivants :

Fer, nickel, cobalt, zinc, étain, antimoine, cuivre, plomb et bismuth.

Le zinc, l'étain et le plomb sont les seuls, parmi ces corps, qui, par simple contact et sans action chimique ou physique auxiliaire, se combinent au mercure.

2° Dans le cas où l'ensemble des phénomènes est inverse, c'est-à-dire quand il y a dégagement de chaleur pendant la formation de l'amalgame, le métal amalgamé devient électro-négatif par rapport au métal libre.

Les métaux qui deviennent électro-négatifs en s'alliant au mercure sont les suivants :

Potassium, sodium, cadmium et thallium.

L'aluminium amalgamé est plus oxydable que l'aluminium ordinaire.

Une électrode négative amalgamée, dans une électrolyse, donne lieu à une polarisation beaucoup plus grande.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES AMALGAMES DANS L'EAU ACIDULÉE PAR L'ACIDE SULFURIQUE AU DIXIÈME

(E. Becquerel, 1855)

	volts
Zinc pur fondu	1,350
Mercure distillé	0,425
Zinc amalgamé (sans excès de mercure)	1,384
— — (autre expérience)	1,401
— — (avec excès de mercure)	1,415
Amalgame de zinc pâteux (1 zinc, 10 mercure)	1,366
— — liquide (1 zinc, 20 mercure)	1,360
— — liquide (1 zinc, 30 mercure)	1,360
— de manganèse pâteux	1,480
— — liquide	1,485
— d'ammonium pâteux	2,029
— de baryum pâteux	2,091
— — liq. (avec addition de mercure)	2,012
— de calcium pâteux	2,162
— de sodium pâteux (1 sodium, 50 mercure)	2,334
— — liquide (1 sodium, 100 mercure)	2,321
— — liquide (1 sodium, 200 mercure)	2,303
— de potassium (1 potassium, 100 mercure)	2,341
— — (1 potassium, 200 mercure)	2,341
— — (1 potassium, 400 mercure)	2,317

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES AMALGAMES DE POTASSIUM ET DE ZINC

(Wheatstone)

Les amalgames sont renfermés dans des vases poreux.

	F. é-m. volts
Amalgame de potassium ; solution de sulfate de zinc, zinc.	1,043
— — — de sulf. de cuivre, cuivre	1,122
— — — de chlor. de plat., plat.	2,482
— — acide sulf. étendu, peroxyde de plomb	3,525
— — ac. sulf. étendu, peroxyde de mangan.	2,921

	F. é-m. volts
Amalgame de zinc : solution de sulfate de cuivre, cuivre..	1,079
— — — d'azotate de cuivre, cuivre....	1,043
— — — de chlorure de platine, platine	1,438
— — acide sulf. étendu, peroxyde de plomb..	2,446
— — acide sulf. étendu, peroxyde de mangan.	1,942

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES AMALGAMES

(C. Hockin et H. A. Taylor, 1879)

I

Liquide excitateur : Solution de 1 partie d'acide sulfurique (D = 1,83 et 19 parties d'eau.

Couple voltaïque : $\overset{-}{Zinc^{Hg}} — \overset{+}{M}$ *(métal) (1)*

M	Métal pur	Métal amalgamé	Amalgame solide avec excès de mercure	Mercure contenant des traces de métal
	volt	volt	volt	volt
Zinc	0,043	0,000	0,000	0,029 à 0,2
Cadmium	0,401	0,439		0,488
Etain	0,571	0,599	0,596	0,626
Plomb	0,559	0,627	0,542	0,627
Fer (2)	0,487			
Cuivre	1,052	1,092	1,058	1,084
Argent (3)	1,326	1,335	0,971	1,363
Or	1,340			
Platine (4)	1,477	1,363	1,168	1,086
Cuivre et Plomb (6)	0,608	0,550		
Cuivre et Plomb (7)	0,682 à 0,989	0,546		
Argent et Zinc (8)	1,004	0,100		
Or et Argent (9)	1,133 à 1,204	1,172		
Or et Argent (10)	1,260 à 1,210	1,088 à 1,220		
Or et Argent (11)	0,882 à 1,067	1,061 à 1,170		
Fer et Étain	0,537	0,543		
Platine et Étain	0,548	0,552		
Plomb et Zinc	0,018	0,000		
Argent et Cuivre (12)	1,070	1,047		
Cuivre et Cadmium	0,730	0,745		
Mercure	1,363			

II

Liquide excitateur : Solution saturée de sulfate de zinc.

Couple voltaïque : $\overset{-}{\text{Zinc}^{Hg}} - \overset{+}{M}$ *(métal) (1)*

M	Métal pur	Métal amalgamé	Amalgame solide avec excès de mercure	Mercure contenant des traces de métal
	volt		volt	
Sodium	1,560		1,100	
Sodium	1,590		1,460	
Potassium	1,680		1,060	
Potassium	1,760	volt	1,640	volt
Zinc	0,000	0,000	0,000	0,029 à 0,253
Cadmium	0,311	0,326	0,313	0,540
Etain	0,509	0,515	0,510	0,531
Plomb	0,509	0,510	0,465	0,494
Fer (2)	0,497	0,486	0,407	1,258
Cuivre	1,030	1,014	1,042	
Argent (3)	1,169	1,275	1,275	
Platine (4)	1,323	1,169		
Laiton (5)	0,888	0,592		
Bronze des canons	0,597	0,637		
Cuivre et Plomb (6)	0,487	0,512		
Cuivre et Plomb (7)		0,509		
Argent et Zinc (8)		0,040		
Or et Argent (9)	1,030	1,084		
Or et Argent (10)	1,208	1,087		
Or et Argent (11)	1,107	1,085		
Fer et Etain	0,498	0,496		
Platine et Etain	0,484	0,409		
Plomb et Zinc	0,018	0,018		
Argent et Cuivre (12)	0,898	0,996		
Argent, Zinc et Mercure	0,004			
Cuivre et Cadmium		0,672		
Bronze électrolytique	0,916	0,064		
Mercure	1,333			

Notes des Tableaux I et II.

(1) Dans le cas du sodium et du potassium, le zinc est électropositif.

(2) Amalgamé au moyen de l'amalgame de sodium.

(3) Amalgamé par immersion du métal chaud dans du mercure. L'amalgame solide n'est autre que l'*arbre de Diane*, obtenu par l'action de l'argent sur une solution d'azotate mercureux.

(4) Amalgamé par immersion d'une feuille de platine chauffée au rouge dans du mercure bouillant. L'amalgame solide a été obtenu, soit par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure de platine, soit en chauffant dans un tube scellé du noir de platine avec du mercure.

(5) Obtenu par l'électrolyse d'une solution bouillante ainsi composée :

Sulfate de cuivre	1 p.
— de zinc	8
Cyanure de potassium	18
Eau	250

L'anode était constituée par un morceau de laiton préparé avec des métaux très purs, et la cathode par une lame de platine.

(6) Amalgame mélangé avec un grand excès de plomb.

(7) Amalgame mélangé avec un grand excès de cuivre.

(8) Argent 1 p. et zinc 1 p.

(9) Or 1 p. et argent 3 p.

(10) Or 1 p. et argent 4 p.

(11) Or 1 p. et argent 5 p.

(12) Argent 1 p. et cuivre 1 p.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE Zn —(Cd + *x* Hg)

(C. Hockin et H. A. Taylor, 1879)

Liquide excitateur : solution de sulfate de zinc pur (1)

Cadmium-mercure (pur)..... 1,232 volt

Zinc-cadmium	1 p.,	mercure	5,700,000 p.	.....	1,146 volt
—	—	—	— 3,160,000	.....	1,090
—	—	—	— 1,912,000	.....	0,626
—	—	—	— 1,450,000	.....	0,572
—	—	—	— 1,167,000	.....	0,512
—	—	—	— 977,000	.....	0,475
—	—	—	— 842,000	.....	0,464?
—	—	—	— 742,000	.....	0,475
—	—	—	— 662,000	.....	0,472
—	—	—	— 598,000	.....	0,462
—	—	—	— 407,000	.....	0,456
—	—	—	— 314,000	.....	0,451
—	—	—	— 153,000	.....	0,438
—	—	—	— 101,400	.....	0,428
—	—	—	— 76,200	.....	0,421
—	—	—	— 61,100	.....	0,420
—	—	—	— 51,100	.....	0,420
—	—	—	— 24,240	.....	0,410
—	—	—	— 6,280	.....	0,396
—	—	—	— 3,580	.....	0,389
—	—	—	— 2,515	.....	0,386
—	—	—	— 1,942	.....	0,387
—	—	—	— 1,538	.....	0,378
—	—	—	— 1,339	.....	0,376

(1) Neutralisée préalablement par de l'hydrate de zinc.

Zinc-cadmium 1 p., mercure	1,158	0,380 volt
— — — —	963	0,378
— — — —	873	0,374
— — — —	836	0,374
— — — —	332	0,366
— — — —	148,7	0 334
Zinc-cadmium amalgamé		0,326
— — non amalgamé		0,311

FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE Zn — (Zn + x Hg)

(C. Hockin et H. A. Taylor, 1879)

Liquide excitateur : solution de sulfate de zinc pur (1)

Zinc-mercure pur ..... 1,186 volt

Zinc-zinc 1 p., mercure	23,600,000 p	1,179 volt
— — — —	11,800,000	1,080
— — — —	7,530,000	0,655
— — — —	5,000,000	0,513
— — — —	4,720,000	0,399
— — — —	3,930,000	0,257
— — — —	3,370,000	0,228
— — — —	2,700,000	0,214
— — — —	2,620,000	0,214
— — — —	1,800,000	0,214
— — — —	400,000	0,134
— — — —	200,000	0,124

(1) Neutralisée par de l'hydrate de zinc.

III

PILES A DEUX ÉLECTROLYTES

(I) *Les deux électrolytes sont séparés par une cloison.*

(II) *Les deux électrolytes sont séparés par leur différence de densité.*

Les piles appartenant au groupe [I] se divisent en deux sous-groupes :

(a) *Les électrolytes sont tous les deux liquides.*

(b) *L'un des électrolytes est solide et l'autre liquide.*

Les piles appartenant au groupe [II] se divisent également en deux sous-groupes :

(α) *Les électrolytes sont tous deux liquides.*

(β) *L'un des électrolytes est solide, l'autre liquide.*

LES DEUX ÉLECTROLYTES SONT SÉPARÉS PAR UNE CLOISON POREUSE

LES DEUX ÉLECTROLYTES SONT TOUS LES DEUX LIQUIDES

DÉPOLARISANT : ACIDE AZOTIQUE

Electrode positive en platine

Pile de Grove (1838). — Zinc^{Hg}, acide sulfurique dilué; vase poreux, acide azotique (densité = 1,33), platine. E = 1,9 volt. La lame de platine qui est recourbée en S est fixée à un couvercle de porcelaine qui se

pose sur le vase poreux, ainsi que le montre la figure 39. La figure 40 représente un élément de la pile de Grove.

Fig. 39.

Lame de platine recourbée en S.

Fig. 40. — Pile de Grove.

G, vase de verre; Z, zinc; T, vase poreux.

Réactions chimiques (Voir : *Pile de Bunsen*).

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLÉMENT DE GROVE
(E. Becquerel)

	Température	F. é-m.
Couple de Grove à zinc ordinaire	14°	1,598 volt
— — à zinc^{Hg}	14°	1,661
— — à zinc ordinaire	90°	1,666
— — à zinc^{Hg}	90°	1,734

Royer a substitué l'acide oxalique à l'acide azotique

dans l'élément de Grove et a constaté sa réduction en acide formique. Cette réduction s'accompagne de dégagement d'hydrogène, mais sans production d'acide carbonique.

Electrode positive en fer

Hawkins (1840) et Olfers (1841) remplacèrent successivement le platine de l'élément Grove par un cylindre de fer passif (1).

TABLEAU COMPARATIF DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE ET DE LA RÉSISTANCE DU COUPLE DE GROVE DANS LEQUEL LE PLATINE A ÉTÉ REMPLACÉ PAR L'ACIER LA FONTE ET LE FER.

Couple de Grove = 100

	Résistances	Forces électromotrices
Platine	100,00	100,00
Fonte	98,39	89,62
Acier	98,54	86,99
Fer	85,97	76,88

Il est à observer que lorsqu'on emploie le fer, la fonte ou l'acier il faut employer de l'acide azotique à son maximum de concentration. Le fer, par le contact avec l'acide azotique concentré, devient *passif*, c'est-à-dire inattaquable par cet acide.

La fonte n'est point attaquée par l'acide azotique, et devient blanche.

(1) Pour rendre le fer passif on le plonge pendant quelques minutes dans l'acide azotique fumant.

En fermant le circuit, sans résistance intérieure, la fonte s'attaque immédiatement; l'effet cesse dès que le circuit est ouvert; au contraire, la fonte reste passive toutes les fois que l'on interpose une résistance extérieure quelconque.

Pile de Uelsmann. — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, acide azotique, fer silicieux (1).

TABLEAU COMPARATIF DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE CALLAN ET DU COUPLE UELSMANN SELON LE DEGRÉ DE CONCENTRATION DE L'ACIDE AZOTIQUE

ACIDE AZOTIQUE		FORCE ÉLECTROMOTRICE		DIFFÉRENCE
Quantité pour cent	Poids spécifique	Fer silicieux (Uelsmann)	Fonte de fer (Callan)	
56	1,460	1,700	1,703	— 0,003
50	1,425	1,688	1,693	— 0,005
40	1,365	1,670	1,673	— 0,003
30	1,270	1,648	1,638	+ 0,010
20	1,185	1,566	Actif (2)	»
17,5	1,160	< 1	»	»
15	1,135	0,784	»	»
15	1,135	> 1	»	»
15	1,135	1,545	»	»
12,5	1,100	1,470	»	»
10	1,085	< 1	»	»
10	1,085	0,540	»	»
5	1,040	0,514	»	»

(1) L'addition du silicium a pour but d'empêcher la fonte d'être attaquée par l'acide azotique quand celui-ci devient trop dilué.

(2) C'est-à-dire que la fonte de fer cesse d'être passive et commence à réagir sur l'acide azotique.

Pile de Buff (1857). — Zinc, eau acidulée; vase poreux, acide azotique, aluminium. E = 1,44 volt.

Si l'on remplace le zinc par de l'étain, du fer, du cuivre ou de l'argent, le courant conserve le même sens, mais il perd de sa force électromotrice.

Electrode positive en charbon

Grove (1839) chercha à substituer le charbon de bois, et même le charbon de cornue au platine, pour obtenir une pile moins chère ; « mais pensant, dit-il, que dans le monde scientifique on n'apprécierait, comme étant véritablement en harmonie avec la science, que les électrodes en platine », il ne parla jamais, dans ses mémoires, des électrodes en charbon (voir pour d'autres détails : *Piles à un seul électrolyte*, page 94).

Pile de Bunsen (1842). — Zinc^{Hg}, acide sulfurique dilué, vase poreux; acide azotique fumant, charbon. E = 1,96 volt.

Fig. 41. — Pile de Bunsen.

Le zinc est placé dans le vase poreux et le charbon dans le vase extérieur.

En employant de l'acide azotique de densité 1,38, la f. é-m. de cet élément devient égale à 1,89 volt.

Vers la même époque, Archereau renversa la disposition des électrodes de la pile de Bunsen et plaça le charbon dans le vase poreux et le zinc dans le vase extérieur.

C'est cette dernière disposition (fig. 41 et 42) qui est encore employée aujourd'hui.

Fig. 42. — Pile de Bunsen.

La figure 43 représente une pile de Bunsen de dix éléments.

Fig. 43. — Pile de Bunsen

RECHERCHES DE D'ARSONVAL SUR LES CONSTANTES ÉLECTRIQUES DE LA PILE DE BUNSEN

L'élément sur lequel d'Arsonval a opéré était ainsi composé :

Hauteur de l'élément. — 20 cm.

Liquide excitateur. — Acide sulfurique au $\frac{1}{20}$ de son volume.

Dépolarisant. — Acide azotique de 36 à 40 degrés Baumé.

Résistance intérieure. — 0,08 à 0,11 ohm.

Force électromotrice. — 1,8 volt.

Avec de l'acide à 30° la pile s'affaiblit rapidement.

Lorsque l'acide azotique marque de 36 à 32° Baumé, le couple de Bunsen brûle 1,30 g. de zinc par ampère-heure (la loi de Faraday indique 1,295 g.).

RECHERCHES DE E. MEYLAN (1886) SUR LES CONSTANTES ÉLECTRIQUES DE LA PILE DE BUNSEN

Liquide excitateur. — 1,5 litre d'acide dilué à 11,5 degrés Baumé (3 v. d'acide sulfurique à 66° Baumé + 3 v. d'eau).

Dépolarisant. — 0,425 litre d'acide azotique à 36 degrés Baumé.

Zinc amalgamé. — Surface active 7,5 décimètres carrés.

Résistance extérieure. — 1,27 ohm.

Résistance intérieure. — 0.04 ohm après le montage, minimum 0,035 : elle remonte finalement à 0,12.

FORCE ÉLECTROMOTRICE

Après le montage	1.93 volt.
— 15 minutes de fermeture	1.87
— 24 heures —	1,77
— 30 heures —	1,73

VARIATION DU COURANT

Après 15 minutes de fermeture	1,42 ampère.
— 24 heures —	1,33
— 30 heures —	1,24

BAISSE EN CENTIÈMES

Après 24 heures de fermeture	7,00
— 30 heures —	11,14
Rendement électrique moyen après 30 h.	0,95

TRAVAIL FOURNI

Après 24 heures de fermeture	56 watts-heures
— 30 heures —	70

TRAVAIL FOURNI AVEC UNE VARIATION DE 10 POUR CENT DU COURANT
DÉBIT DE 1,5 AMPÈRE

Durée en heures	28 1/4
Watts-heures	65
Poids en kilogramme	4,200
Kilogrammètre par kilogramme	5,600
Rendement moyen	0,96
Travail utile par kilogramme	5,400

QUANTITÉ RÉELLE D'ACIDE AZOTIQUE UTILISÉE DANS LA PILE DE BUNSEN

D'Arsonval, en opérant à l'abri de l'air, a constaté que le produit de la désoxydation de l'acide azotique était formé par de l'acide hypoazotique pur (AzO^2).

L'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau acidulée par le zinc réduit bien l'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote (AzO) ; mais ce composé ne peut subsister en présence de l'acide azotique *concentré*, en vertu de la réaction suivante :

$$AzO + Az^2O^5 = 3\ AzO^2.$$

D'où il résulte que, dans le couple de Bunsen, l'acide azotique ne cède à l'hydrogène (H + cal.) (1) qu'une demi-molécule d'oxygène et se transforme en acide hypoazotique.

Le courant reste constant tant que la richesse de l'acide azotique n'est pas tombée au-dessous de 28° Baumé. L'acide ordinaire du commerce, vendu pour 36° Baumé, contient, en moyenne, 45 pour cent d'acide azotique anhydre.

Par conséquent, la quantité d'acide réel utilisée dans la pile est 45 — 32 = 13 g., pour cent grammes d'acide du commerce, soit 130 g. par kilogramme.

RÉACTIONS THERMIQUES DE L'ÉLÉMENT DE GROVE OU DE BUNSEN ET DE LEURS DÉRIVÉS

Dans ces couples, il y a formation de sulfate de zinc dissous et réduction de l'acide azotique.

(1) Voir page 71.

La chaleur de formation du sulfate de zinc dissous est égale à 1[illegible] cal., et la chaleur dégagée par la désoxydation de l'acide azotique est égale à 13,76 cal. ou 27,3 cal. suivant qu'il y a production du bioxyde d'azote et oxygène ou d'acide azoteux et oxygène.

Dans le premier cas, on aura :

$$1[illegible] \text{ cal.} - 13,76 \text{ cal.} = 93,2 \text{ cal.}$$

et dans le second cas

$$1[illegible] \text{ cal.} - 27,3 \text{ cal.} = 79,7 \text{ cal.}$$

Si [illegible] que ces deux réactions ont lieu en même temps [illegible] égales, la quantité de chaleur disponible [illegible] moyenne, soit 86,47 cal.

[illegible] vérifiées par Favre, qui a trouvé [illegible] calorimètre à mercure, que les [illegible] sont bien celles qu'indique [illegible].

[illegible] 8[illegible] cal. par le volt (1), on [illegible] se rapproche assez de celle trou[illegible] méthodes électriques :

$$\frac{8[illegible]}{[illegible]} = 1,8[illegible] \text{ volt.}$$

[illegible] de la décomposition de l'eau [illegible] est compensée par [illegible] avec l'oxygène de [illegible].

[illegible] chimique et ther[illegible] peuvent se représenter par les équations suivantes

(1) Le volt correspond à [illegible] cal.

(*a*) *Réaction chimique :*

$$Zn + SO^4H^2 + 2\,AzO^3H = SO^4Zn + 2\,AzO^2 + 2\,H^2O$$

(*b*) *Réaction thermique :*

$$(Zn,\ O,\ SO^4H^2\ Aq) - (Az^2O^4,\ O,\ H^2O)$$

ou 106,090 cal. — 10,010 cal. = 96,080 cal.

Cependant, si l'on divise 96,080 par le volt, on obtient une valeur plus forte que celle obtenue directement par les mesures électriques :

$$\frac{96{,}08}{46{,}3} = 2{,}07 \text{ volts.}$$

Suivant D. Tommasi, pour calculer la f. é-m. des piles à acide azotique (type Grove et Bunsen) au moyen des données thermiques, il faudrait non seulement connaître tous les divers produits qui résultent de la réduction de l'acide azotique, mais encore savoir dans quelle proportion ils se trouvent associés.

Or, tout ce que l'on sait jusqu'à présent, c'est que, en outre de l'acide hypoazotique et de l'acide azoteux, il se forme un peu d'azote et des traces de protoxyde d'azote.

D'autre part, Royer et D. Tommasi ont constaté, dans le vase poreux, ainsi que dans le vase extérieur des piles à acide azotique, la présence d'une quantité plus ou moins forte d'ammoniaque.

Personne n'a cependant encore déterminé les quantités respectives de ces divers produits.

MODIFICATIONS APPORTÉES AU COUPLE DE BUNSEN.

Reinsch (1848) a remplacé le charbon par de la poussière de coke, dans laquelle est enfoncé un morceau de coke servant d'électrode.

Liais et Fleury (1852) ont supprimé le vase poreux, qu'ils remplacent par un charbon contenant une cavité remplie d'acide azotique.

Marquès (1858) a employé comme électrode positive une bouteille en charbon, fermée par un bouchon également en charbon. Cette bouteille, qu'on remplit d'acide azotique, joue à la fois le rôle d'électrode et de vase poreux.

Faure (1880) a proposé également l'emploi d'une bouteille en charbon remplie d'acide azotique.

D'après Niaudet, cette disposition permettrait d'utiliser d'une manière plus avantageuse l'oxygène de l'acide azotique que dans la pile de Bunsen ordinaire.

Suivant Balsamo, il serait très avantageux de verser sur la surface de l'acide azotique une couche d'essence de térébenthine, qui diminuerait de beaucoup les émanations nitreuses, en se transformant elle-même en plusieurs essences isomères.

Archereau a proposé de coiffer les éléments avec un vase renversé, contenant une certaine quantité de rognures de fer-blanc, qui auraient la faculté d'absorber les vapeurs nitreuses.

Dans le but également de supprimer le dégagement des vapeurs nitreuses, Ruhmkorff s'est servi de l'acide azotique préalablement filtré sur des cristaux de bichromate de potassium, et Poole Levison (1869) a proposé

d'ajouter à l'acide azotique un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Croissant a prétendu qu'on pouvait augmenter la force des éléments de Bunsen, en recouvrant les charbons d'un enduit d'oxyde de tungstène calciné.

Boëttger (1868) a placé dans le vase poreux du charbon concassé imprégné d'acide azotique. On baigne les charbons dans l'acide azotique et on les laisse sécher à l'air pendant 12 heures.

Omeganck a substitué à l'eau acidulée une solution de sulfate mercurique.

Zaliwski-Mikorski (1866) a recouvert les zincs d'une couche aussi mince que possible d'huile ou d'essence minérale, ce qui permettrait, paraît-il, de supprimer l'amalgamation des zincs et d'augmenter la durée du courant.

COUPLES DÉRIVÉS DE L'ÉLÉMENT BUNSEN

Pile de Jedlick et Csapo (1855). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux quadrangulaire en nitrocellulose, acide azotique, charbon.

Le vase extérieur est confectionné avec un mélange fondu de peroxyde de fer, de soufre et d'amiante.

Le vase poreux est constitué par du papier trempé dans l'acide azotique concentré, que l'on colle au moyen du collodion (1).

Ce vase est placé entre deux lames de zinc, ce qui

(1) L'emploi du papier azotique comme diaphragme dans les piles avait déjà été proposé, en 1854, par Frascara.

lui donne un peu l'aspect de la pile de Wollaston (voir page 88).

La partie supérieure du charbon est trempée d'abord dans un bain de stéarine, et ensuite recouverte d'une couche de cuivre galvanique.

Pile de Liais et Fleury. — Zinc^{Hg}, acide sulfurique dilué : vase poreux, acide sulfurique. Charbon entaillé d'une rigole circulaire dans laquelle se trouve l'acide azotique.

Pile de L. Maiche 1864. — Fer, acide azotique dilué : vase poreux, acide azotique concentré, charbon. E = 1.5 volt.

Les avantages que possède cette pile c'est de ne pas dégager beaucoup de vapeurs nitreuses et d'être assez constante.

Réactions chimiques. Dans cette pile, il se produit de l'azotate de fer, de l'azotate et, probablement, de l'azotite d'ammonium.

Théoriquement, le seul gaz qui devrait se dégager serait l'oxyde azoteux Az^2O, mais, en réalité, il se produit toujours un peu d'oxyde azotique, lequel provient de la décomposition de l'acide azotique du vase poreux, provoquée par l'action de la lumière et par l'influence du courant, quand le circuit est fermé.

D'autres inventeurs ont essayé également de substituer au zinc de l'élément Bunsen du fer, tantôt en copeaux, tantôt en limaille, tantôt constituant le vase extérieur lui-même.

Pile de Rousse N° 1. — Fer, eau ordinaire; vase poreux, acide azotique, charbon. E = 1,2 volt.

On verse, au-dessus de l'acide azotique, une couche de 2 à 3 cm. d'acide oléïque. Cet acide absorbe les vapeurs nitreuses en se transformant en acide élaïdique.

Pile de Rousse N° 2. — Plomb, eau ordinaire; vase poreux, acide azotique recouvert d'une couche d'acide oléïque, charbon. E = 1,3 volt.

Pour donner une plus longue durée à ces deux piles, Rousse ajoute une certaine quantité de peroxyde de plomb à l'acide azotique, qui, dans ce cas, ne doit pas être trop concentré.

Pile de Rousse N° 3. — Ferromanganèse (1) à 85 %, acide sulfurique au $\frac{1}{20}$; vase poreux, acide azotique, charbon.

Rousse a combiné également une pile dans laquelle l'acide azotique est remplacé par du permanganate de potassium.

Pile de Archereau. — Cuivre, acide sulfurique dilué; vase poreux, acide azotique, charbon. E = 50, volt environ.

Pile de Buff (1857). — Aluminium, eau acidulée; vase poreux, acide azotique, charbon. E = 1,377 volt.

(1) Cet alliage se fabrique industriellement dans diverses usines et principalement à Terrenoire, près de Saint-Etienne. Voir : *Piles au permanganate de potassium.*

Pile de Rousse N° 4. — Alliage de Crookes (1), eau acidulée ; vase poreux, acide azotique, charbon.

DÉPOLARISANT : ACIDES DIVERS

Pile de Leblanc (1871). — Zinc, eau acidulée ; vase poreux, solution d'acide chlorique, charbon (2).

Réactions chimiques :

1° $3\ SO^4H^2 + 3\ Zn = 3\,SO^4Zn + 3\ H^2$.

2° $ClO^3H + 3\ H^2 = ClH + 3\ H^2O$ (3).

Pile de Favre. — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, acide hypochloreux, charbon.

Réactions chimiques :

1° $Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2$.

2° $ClOH + H^2 = ClH + H^2O$.

Pile de Boettger (1868). — Zinc^{Hg}, solution mixte de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium ; vase poreux, acide sulfurique, antimoine.

Pile de Kukla. — Zinc^{Hg}, acide chlorhydrique dilué ; vase poreux, acide chlorhydrique concentré, antimoine.

(1) Cet alliage est formé de 2 molécules d'antimoine et 3 molécules de zinc.

(2) Leblanc a aussi employé, à la place de l'acide chlorique, de l'eau régale, ou un mélange d'azotate de sodium ou d'ammonium avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Lorsque le mélange renferme de l'acide chlorhydrique, on peut remplacer le charbon par une lame de cuivre platinée.

(3) Avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide sulfurique, on aurait pour réaction totale :

$$ClO^3K + 3\ SO^4H^2 + 3\ Zn = 3\ SO^4Zn + 3\ H^2O + ClK.$$

DÉPOLARISANT : ACIDES MÉLANGÉS

Pile de Schœnbein (1842). — Zinc, eau acidulée; vase poreux, mélange de 2 parties d'acide azotique et de 1 p. d'acide sulfurique, platine.

La présence de cet acide aurait pour but d'absorber l'eau formée par la réduction de l'acide azotique par l'hydrogène.

Pile de Leroux (1853). — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, mélange de 10 p. d'acide azotique et 100 p. d'acide sulfurique, charbon.

Pile de Zalinski. — Zinc, solution saturée de chlorure de sodium additionnée d'ammoniaque au quinzième; diaphragme poreux, mélange d'acide azotique et sulfurique, charbon. Les éléments de cette pile sont disposés comme les éléments de la pile à auge (voir page 87).

Pile de Zalinski-Mikorski (1866). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux rempli d'acide sulfurique, dans lequel plonge un deuxième vase poreux contenant de l'acide azotique et un charbon.

D'après Zalinski-Mikorski « aucune effervescence ne se produirait, et le zinc se consumerait sans déperdition inutile ».

Pile de Wigner (1868). — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, mélange dépolarisant, charbon.

Le mélange dépolarisant renferme :

Acide azotique (D = 1,360).....	200 grammes
— sulfurique (D = 1,845).....	500

Le but de ces divers mélanges est d'utiliser la plus grande quantité possible d'acide azotique, car il ne faut pas perdre de vue que l'acide qui cesse de donner un courant constant, et que par suite on rejette, renferme 32 pour cent d'acide anhydre. Or, l'acide azotique à 36° Baumé renferme 45 pour cent d'acide anhydre, et, par conséquent, l'acide n'abandonne à l'hydrogène de la pile que $\frac{1}{10}$ environ de l'oxygène qu'il pourrait lui céder théoriquement.

Pile de Reinch. — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, eau régale, charbon (coke concassé).

Pile de Aymonnet (Voir : *Piles à électrolyte dépolarisant*, page 121).

Pile de Sosnowski (1866). — Zinc, solution de potasse ou de soude; vase poreux, mélange acide, charbon.

Ce mélange acide se compose de :

Acide azotique à 36° Baumé.....	1 volume.
— sulfurique à 26° —	1
— chlorhydrique	1
Eau.....	1

La f. é-m. de cet élément est, suivant E. Meylan, de 2,376 volts avec la solution de potasse, et de 2,370 volts avec la solution de soude.

THÉORIE DE LA PILE SOSNOWSKI

« A défaut d'analyses chimiques qui, seules, combi-
« nées avec la loi de Helmholtz ou la loi des constantes
« thermiques de D. Tommasi, permettraient un calcul

« exact, nous pouvons, dit E. Meylan, qui a fait une « étude très complète de cette pile, du moins essayer « de représenter les réactions les plus probables qui « ont lieu dans cette pile, et voir si le résultat concorde « avec l'expérience.

« Prenons, dit E. Meylan, comme exemple l'élément « à la potasse; nous admettons que la dépolarisation a « lieu avec formation de bioxyde d'azote, d'après le « symbole

« $2\,AzO^3H + 3\,SO^4H^2 + 6\,H = 3\,SO^4H^2 + 2\,AzO + 4\,H^2O$.

« L'acide sulfurique se reforme intégralement; en « somme, on a pour 1 atome d'hydrogène absorbé :

« $\frac{1}{3}\,AzO^3H + H = \frac{1}{3}\,AzO + \frac{2}{3}\,H^2O$.

« La chaleur gagnée par cette réaction est de 8,6 cal.

« L'action primaire du courant amène la décomposi- « tion de la potasse, avec formation d'oxyde de zinc et « d'eau, et la décomposition de l'acide azotique, trans- « formé en azotate de potassium, avec libération d'hy- « drogène ».

« L'oxyde de zinc donnerait lieu ensuite à un zincate « alcalin, tandis que l'hydrogène agirait sur le dépola- « risant comme nous l'avons vu.

$$Zn \mid 4\,KOH \mid 2\,AzO^3H = ZnO + H^2O + 2\,AzO^3K + 2\,H$$
$$= ZnOK^2O + H^2O + H^2O + 2\,AzO^3K + 2\,H$$

« La réaction rapportée à l'atome d'hydrogène serait « donc :

$$\frac{1}{2}Zn + 2\,KOH + AzO^3H = \frac{1}{2}ZnOK^2O + AzO^3K + H$$

« ce qui peut se décomposer, par le calcul, dans les deux « réactions :

$$(a) \qquad KOH + AzO^3H = AzO^3K + H^2O$$

« correspondant à 14,4 cal., et

$$(b) \qquad \frac{1}{2}\,Zn + KOH = \frac{1}{2}\,(ZnK^2O) + H$$

« correspondant à 31,6 cal.

« La chaleur gagnée dans l'ensemble de ces réactions « est de 46 cal.

« En somme, la chaleur chimique serait donc de 54,6 « cal., ce qui correspond à une f. é-m. de 2,35 volts. Ce « calcul ne s'éloigne pas trop de la réalité, la moyenne « des forces électromotrices, au moment du montage « des éléments à la potasse, étant de 2,376 volts.

« Pour la soude, la réaction (*a*) indiquée précédem- « ment donne, à très peu de chose près, la même cha- « leur ; comme la moyenne des forces électromotrices « des éléments à la soude nous a donné 2,37 volts, la « réaction (*b*) ou la formation du zincate de soude doit « fournir aussi la même chaleur. On n'a pas de données « à ce sujet.

« Comme vérification de la chaleur de formation du « zincate, qu'on a dû calculer par un moyen détourné, « on a cherché directement, par la méthode des forces « électromotrices, les chaleurs de formation C des « zincates du moyen d'éléments zinc-charbon alcali ; on « obtient ainsi

$$(K) \qquad C = 1{,}3 \text{ volt} \times 23{,}2 = 30{,}2 \text{ cal.}$$

$$(Na) \qquad C = 1{,}25 \text{ volt} \times 23{,}2 = 29{,}0 \text{ cal.}$$

« Les valeurs sont un peu plus faibles que celles que

« l'on a admises, mais il faut tenir compte de la polari-
« sation inévitable si l'on n'emploie pas l'électromètre. »

Pile de d'Arsonval. — Zinc, eau acidulée par $\frac{1}{5}$ en volume d'acide sulfurique pur et $\frac{1}{5}$ d'acide chlorhydrique ; vase poreux, mélange dépolarisant, charbon.

Formule du dépolarisant :

Acide azotique ordinaire	1 volume.
— chlorhydrique	1
Eau acidulée au $\frac{1}{20}$ par SO^4H^2	2

Le charbon est constitué par un faisceau de baguettes cylindriques d'un centimètre de diamètre, espacées les unes des autres de quelques millimètres. E = 2,2 volts.

L'élément ne se polarise pas en court circuit.

Pile de Rouillon (1866). — Zinc, eau acidulée ; vase poreux, eau régale, argent.

L'argent, au contact de l'eau régale, se couvre d'une couche de chlorure qui l'empêche d'être attaqué ultérieurement par l'eau régale.

Pile de Thann (1884). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux contenant le liquide dépolarisant, charbon. E = 1,9 volt.

Formule du liquide dépolarisateur :

Acide azotique	500 grammes.
— chlorochromique (1)	60

(1) L'acide chlorochromique (CrO^2Cl^2) constitue un liquide rouge foncé de densité 1,71 et bouillant à 118°.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré (30 p.) sur un mélange de 10 p. de bichromate de potassium et de 17 p. de chlorure de sodium préalablement pulvérisés et fondus ensemble.

Le rôle de l'acide chlorochromique est d'empêcher la formation des vapeurs nitreuses.

Pile de Duchemin (1867). — Zinc, eau acidulée ou salée ; vase poreux, solution d'acide picrique additionnée d'acide sulfurique, charbon.

On peut, dans cette pile, supprimer le vase poreux et en faire une pile à un seul liquide.

Réaction chimique. L'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau réduit l'acide picrique à l'état d'acide picramique, suivant l'équation

$$(C^6H^2(AzO^2)^3OH) + 3H^2 = C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2, OH + 2H^2O$$

DÉPOLARISANT : ACIDES ET SELS MÉLANGÉS.

Pile de Dering. — Zinc, solution de chlorure de sodium ; vase poreux contenant le dépolarisant, charbon.

Le dépolarisant est ainsi constitué :

Acide sulfurique.....	1 litre.
Azotate de sodium.....	200 grammes.
Eau.....	3000

Pile de Holmes et Burke. — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, solution d'azotate de sodium dissous dans l'acide sulfurique concentré, charbon. E = 1,92 volt.

Par un dispositif facile à comprendre, les vapeurs nitreuses qui se dégagent du vase poreux sont obligées de traverser un récipient contenant une solution de sulfate ferreux qui les absorbe.

Piles de Callan (1847). — (*a*) Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, mélange dépolarisant, plomb platiné.

Le mélange dépolarisant renferme :

Acide sulfurique concentré.....	4 parties.
— azotique.....	2
Solution saturée d'azotate de potassium....	2

(*b*). — Même combinaison voltaïque que la précédente, sauf que le plomb platiné a été remplacé par du fer.

Pile de Wolcott Gibbs (1878). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, acide azotique (D = 1,4) saturé d'azotate d'ammonium, charbon.

Cette solution aurait, sur l'acide azotique, l'avantage de dégager de l'azote au lieu de vapeurs nitreuses.

Pile de Salleron et Renoux (1859). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, solution de chlorate de potassium additionné d'acide sulfurique, charbon.

Le charbon est percé d'un trou longitudinal et de plusieurs ouvertures latérales. Le trou du milieu est rempli par des cristaux de chlorate de potassium.

La f. é-m. est intermédiaire entre l'élément Bunsen et le Daniell.

Pile de Lacombe. — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux contenant un mélange de solution saturée de chlorate de potassium, de sulfate ou de chlorure ferrique et d'acide sulfurique, charbon. E = 2,15 volts.

Il faut bien se garder de *dissoudre le chlorate de potassium* dans l'acide sulfurique, comme l'indiquent certains auteurs peu au courant des réactions chimiques, car on s'exposerait à des accidents redoutables.

L'acide sulfurique, en effet, en réagissant sur le chlorate de potassium, donne lieu à des explosions violentes.

Réaction chimique. L'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau acidulée par le zinc réduit d'abord le sel ferrique à l'état de sel ferreux, et celui-ci est de nouveau peroxydé par l'acide chlorique.

On peut remplacer dans cette pile le chlorate par du permanganate de potassium qui aurait l'avantage de ne pas donner lieu à des émanations de chlore.

Pile de Vergnes. — Zing^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, mélange de bichromate de potassium, de chlorate de potassium et d'acide sulfurique manganèsé, charbon.

Au lieu d'un simple vase poreux, Vergnes en emploie deux qu'il place l'un dans l'autre. Mais le plus petit, qui est en porcelaine dégourdie plus cuite que celle de l'autre, n'a pas de fond et se termine supérieurement en forme de flacon, afin qu'on puisse le boucher hermétiquement avec un bouchon de verre. Ce dernier vase est rempli de morceaux de coke concassés et bien calcinés ; l'intervalle annulaire entre ce vase et le premier est occupé par des petits morceaux de coke granulé et très poreux, tassés fortement de manière à maintenir les deux vases en parfaite union. Une lame de platine repliée traversant ces deux couches de coke ressort à l'extérieur pour constituer l'appendice polaire.

Le liquide dépolarisateur est composé de la manière suivante :

Solution de bichromate de potassium....	16 parties.
— chlorate de potassium... ...	1
Acide sulfurique manganésé.....	4

Pile de Delaurier (1870). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, mélange dépolarisant, charbon. E = 2,16 volts.

Le liquide dépolarisateur se compose de :

Eau	60 parties
Acide chromique	25
Sulfate ferrique	25
Acide sulfurique anglais	30

A cause du prix élevé de l'acide chromique, on peut préparer ce liquide d'une manière indirecte en le composant de la manière suivante :

Eau	30 parties
Bichromate de potassium	5
Sulfate ferrique	4
Sulfate de sodium	5
Acide sulfurique	25

Delaurier a également employé, comme dépolarisant, les mélanges suivants :

I

Eau	36 parties
Sulfate ferreux	20
Acide sulfurique monohydraté	7
— azotique monohydraté	1

Pour préparer ce liquide on dissout d'abord le sulfate ferreux à l'abri de l'air dans la quantité d'eau indiquée ; on ajoute ensuite, lentement, l'acide sulfurique, on agite, et puis, peu à peu, on verse l'acide azotique.

Ce liquide serait, suivant Delaurier, « très énergique et très économique, et il aurait le grand avantage d'attaquer le fer, le zinc et les autres métaux sans aucun dégagement d'hydrogène ni de vapeurs nitreuses. »

II

Eau	10 parties
Acétate de plomb	29
Chlorure de sodium (1)	7

Pile de Koosen (1873). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, mélange dépolarisant (*a*) ou (*b*), charbon.

Mélange (*a*) :

Permanganate de potassium (sol. conc.)	300 grammes
Acide sulfurique	100

Mélange (*b*) :

Permanganate de potassium	100 grammes
Acide sulfurique	250
Eau (quantité nécessaire pour dissoudre $Mn^2O^8K^2$).	

L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions à la fois, en ayant soin d'ajouter le liquide de façon à empêcher qu'il ne s'échauffe.

La f. é-m. de cette pile est égale à 2 volts en circuit ouvert et 1,7 en circuit fermé.

Réactions chimiques. Dans le vase poreux il se forme du sulfate de potassium et de l'acide permanganique

$$2\,MnO^4K + SO^4H^2 = 2\,MnO^4H + SO^4K^2.$$

L'hydrogène résultant de l'action de l'eau acidulée sur le zinc réduit l'acide permanganique à l'état de protoxyde et s'empare de son oxygène pour former de l'eau. La réaction finale est donc celle-ci :

$$2\,MnO^4H + 7\,SO^4H^2 + 5\,Zn = 5\,SO^4Zn + 2\,SO^4Mn + 8\,H^2O.$$

(1) Le chlorure de sodium peut être remplacé par du chlorure de calcium ou par l'acétate de potassium.

Si l'on substitue dans ce couple le platine au charbon, la f. é-m. diminue dans une assez forte proportion.

Le couple de Smée, le couple à acide chromique, etc., présentent aussi la même anomalie, ainsi qu'il résulte des recherches de D. Tommasi sur l'influence de l'électrode positive de la pile sur sa force électromotrice. (Voir pages 61 et 100).

Pile de d'Arsonval (1881). — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, mélange dépolarisant, charbon. E = 1,8 volt.

Le mélange dépolarisant est ainsi composé :

Acide azotique	1 volume.
— sulfurique	1
Eau	4

On ajoute à cette solution du sulfate de cuivre en cristaux jusqu'à saturation.

Dans ce couple, l'acide azotique au lieu d'être réduit par l'hydrogène l'est par le cuivre provenant de la réduction de son sulfate.

« Le cuivre, dit d'Arsonval, étant beaucoup plus rapidement absorbé (*sic*)? par l'acide azotique que par l'hydrogène, l'intensité du courant que pouvait donner l'élément se trouvait ainsi considérablement augmentée. »

Pile de A. Dupré (1885). — Zinc^{Hg}, eau additionnée de chlorure de sodium ou de bisulfate de potassium; vase poreux, mélange dépolarisant, charbon. E = 1,5 à 1,7 volt.

Le mélange dépolarisant renferme :

Eau	600 grammes
Azotate de sodium	510
Bichromate de potassium	60
Acide sulfurique	720

Dans ce couple, les vapeurs nitreuses, au lieu de se dégager, sont absorbées par le bichromate (1).

Pile de Chapman-Anderson. — Zinc, solution de chlorure d'ammonium ; vase poreux, acide chlorhydrique dilué, charbon.

Dans le vase poreux, il y a un tube perforé contenant un mélange de bichromate de potassium et d'oxalate double de chrome et de potassium (2).

Pile de Mauri (1881). — Zinc^{Hg}, eau salée ou acide chlorhydrique étendu ; vase poreux, dépolarisant, charbon.

Le dépolarisant renferme :

Chlorate de potassium	50 grammes
Azotate de potassium	25
Chlorure mercurique	4
Iode	5

On mouille ce mélange avec de l'eau pure, puis, à l'aide d'un dispositif spécial, on fait arriver goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué.

L'acide chlorhydrique réagissant sur le mélange produit du chlore et du chlorure d'iode, lesquels agiraient comme dépolarisants.

(1) Ce sel avait été employé dans le même but, dès 1867, par Ruhmkorff.

(2) Il n'est pas indiqué si c'est l'oxalate *bleu* $(C^2O^4)^6Cr^2K^6, 6\,H^2O$, ou bien l'oxalate rouge $(C^2O^4)^4Cr^2K^2, 8\,H^2O$ que l'on a employé. L'oxalate *bleu* s'obtient en saturant le bioxalate de potassium (C^2O^4HK) par l'hydrate chromique ($Cr^2O^3, 6\,H^2O$ ou $Cr^2O^3, 5\,H^2O$ suivant son mode de préparation) et l'oxalate *rouge* se prépare en saturant d'hydrate chromique le quadroxalate de potassium $(C^2O^4HK, C^2H^2O^4, 2\,H^2O)$.

Pile de Kukla. — Zinc^{Hg}, eau salée ; vase poreux, acide azotique additionné d'une petite quantité de bioxyde de manganèse, antimoine.

Pile de Buff (1855). — Zinc, eau salée ; vase poreux, solution concentrée de chlorure ferrique additionnée d'acide chlorhydrique, charbon.

La f. é-m. de ce couple est intermédiaire entre le Bunsen et le Daniell.

Pile de Gérardin (1866). — Lame de fer entourée de copeaux de fer ; vase poreux, solution de chlorure ferrique additionnée d'eau régale, charbon.

Pile de Delaurier (1870). — Fer, eau salée, vase poreux, mélange dépolarisant, charbon.

Le dépolarisateur renferme :

Eau	40 parties
Sulfate ferrique	25
Acide sulfurique	6

Pile de Balsamo. — Plomb, solution d'acide oxalique à 8 %; vase poreux, acide azotique additionné d'azotate de potassium, charbon.

Balsamo recouvre les liquides de sa pile d'une couche d'essence de térébenthine, laquelle donnerait plus de constance et plus de durée à la pile.

Quand la pile a fonctionné quelque temps, il se dépose au fond du vase un précipité blanc, formé d'hydrate, d'oxalate et de carbonate de plomb.

PILES AU BICHROMATE

Pile de Poggendorff (1842). — Zinc^{Hg}, eau additionnée d'acide sulfurique ou de chlorure de sodium; solution de bichromate [1] ou [2], charbon. E = 2 à 2,2 volts.

Formule [1] :

Eau	1000 grammes
Bichromate de potassium	100
Acide sulfurique	50

Formule [2] :

Eau	1000 grammes
Bichromate de potassium	166
Acide sulfurique	222

Formule de Tissandier :

Eau	1000 grammes
Bichromate de potassium	160
Acide sulfurique à 66°	570

Formules de Chuteaux, de Grenet, de Trouvé et de D. Tommasi (Voir : *Piles à un seul électrolyte dépolarisant*, page 124).

Plusieurs électriciens ont donné à cette pile divers dispositifs très ingénieux, telles sont les piles Radiguet, Jarriant, Baudet, Fuller, Higgins, etc.

Pile de Jarriant-Goldner. — Cette pile est consti-

tuée, ainsi que le montre la figure 44, par un vase extérieur en bois doublé de plomb. Le liquide dépolarisant est à l'extérieur du vase poreux, et l'électrode positive consiste en 16 crayons de charbon, disposés circulairement, et dont les têtes coniques viennent s'emboîter dans des trous ménagés dans le couvercle.

Fig. 44. — Pile Jarriant-Goldner.

Le manchon de zinc qui forme l'électrode négative se place dans une rainure circulaire, ménagée sur le fond du vase poreux. Cette rainure est remplie de mercure qui maintient d'une façon très suffisante l'amalgamation du zinc.

La solution dépolarisante a pour composition :

Bichromate de sodium.....	5 parties
Eau.....	8
Acide sulfurique à 66°.....	10

La f. é-m. est de 2,2 volts à circuit ouvert, et de 1,9 volt en marche normale.

Pile à treuil de Radiguet. — Dans cette pile (fig. 45) les zincs sont fixés sur un cadre de bois. En

faisant tourner la manivelle dans un sens ou dans l'autre, on immerge ou on soulève les zincs.

Fig. 45. — Pile Radiguet.

Radiguet a également imaginé le dispositif représenté par la fig. 46. Chaque élément de la nouvelle pile se compose d'un vase en grès, d'un cylindre de charbon, d'un vase poreux, d'un support à amalgamer et sa cuvette. Ces diverses pièces se placent l'une dans l'autre, comme le fait voir la figure ci-contre.

Le *support à amalgamer* se compose, ainsi que le montre la fig. 47, d'un tube portant une espèce de corbeille destinée à recevoir le zinc sous forme de rognures ou en boules. Sous la corbeille, et reliée avec elle par

deux pattes formant conducteur, est une cuvette contenant de l'amalgame de zinc.

Fig. 46. — Pile Radiguet.

Fig. 47.

Pour la composition du liquide excitateur et du dépolarisant, voir page 206.

Fig. 48.

Pour retirer les liquides de sa pile lorsqu'ils se sont épuisés, Radiguet se sert d'un nouveau siphon (fig. 48) de son invention, lequel a l'avantage sur ceux connus de *s'amorcer* non plus par aspiration mais par *insufflation*.

Pile à déversement de Radiguet. — Ce modèle

permet, par un seul mouvement de bascule, non seulement de retirer les zincs de l'eau acidulée, mais encore d'isoler les deux liquides l'un de l'autre.

FIG. 49. — Pile de Radiguet.

La figure 49 représente une vue en perspective de la nouvelle pile.

Les figures 50 et 51 montrent une coupe verticale d'un élément, lequel se compose :

1° D'un vase extérieur D renfermant le bichromate et les charbons.

2° D'un récipient E, lequel, considéré isolément, affecte la forme d'un cœur très découpé de façon à constituer deux vases distincts F et F′, situés à angle droit l'un par rapport à l'autre.

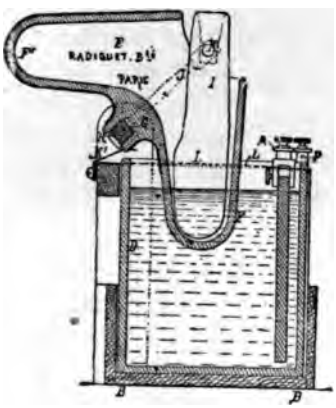


Fig. 50. — Pile en marche.

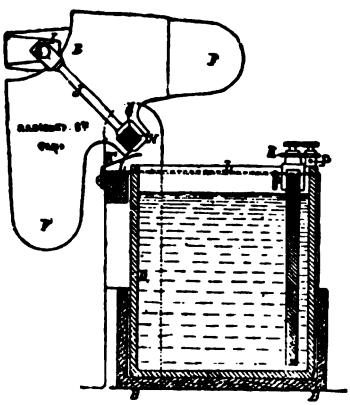


Fig. 51. — Pile au repos.

Le vase F est en terre poreuse, c'est lui qui trempe dans le bichromate lorsque la pile fonctionne (fig. 50).

Le compartiment F′ est en porcelaine émaillée.

A l'état de repos, l'eau du vase poreux F est déversée dans la portion émaillée F′ et la portion poreuse est sortie du bichromate (fig. 51).

Le zinc tenu sur la colonne I a suivi le mouvement de rotation du vase E, et se trouve en dehors de tout liquide.

La disposition est telle qu'une seule main suffit pour faire mouvoir ensemble tous les éléments de la pile, tout en réglant l'immersion des vases poreux.

Pour charger la pile de 6 éléments, Radiguet emploie les solutions suivantes :

Vase extérieur .	Eau.....	3400 grammes
	Bichromate de sodium	800
	Acide sulfurique.....	1000
Vase poreux....	Eau.....	400
	Acide sulfurique.....	72

Pile de C. Baudet (1881). — Charbon, solution de bichromate de potassium (1), vase poreux, acide sulfurique étendu, Zinc^{Hg}. E = 2 volts.

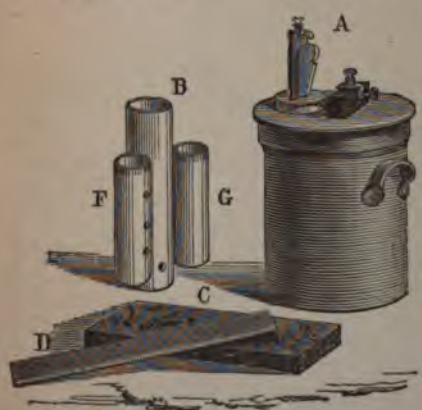


Fig. 52. — Pile de C. Baudet.

B, Vase poreux contenant le zinc. — F, Réservoir à cristaux de bichromate de potassium. — G, Réservoir d'acide sulfurique. — D, Zinc. — C, Charbon de cornue. — A, élément monté.

Dans la solution de bichromate plongent deux réservoirs constitués par des vases poreux, dont un seul est percé de trous.

Dans le premier réservoir (sans trous) on verse de l'acide sulfurique concentré et dans le deuxième (avec trous) on met des cristaux de bichromate.

La fig. 52 représente un modèle de cette pile.

(1) Pour la composition de cette solution, voir la page 209.

Pile siphoïde de C. Baudet. — Cette pile est composée d'un bâti ou caisse en bois contenant 12 éléments placés l'un à côté de l'autre et horizontalement, ainsi que l'indique la fig. 53.

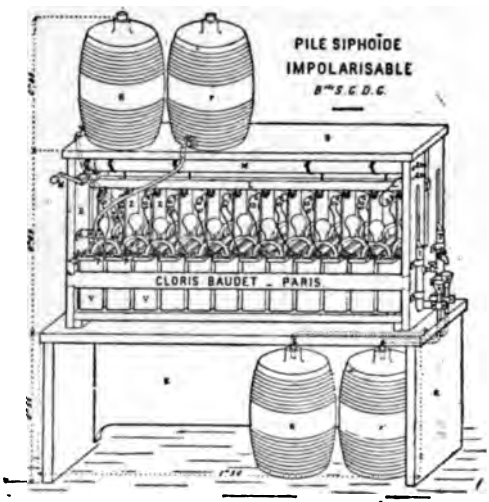


Fig. 53.

Sur le bâti se trouvent deux réservoirs en verre con-

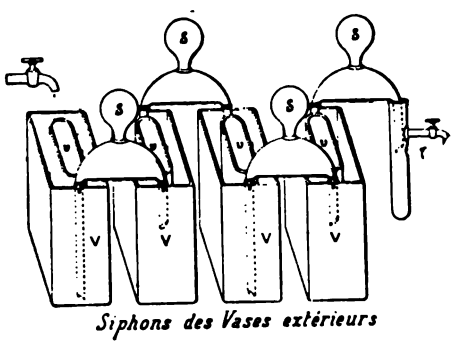


Fig. 54.

tenant les liquides pour alimenter les éléments. Ce bâti

est placé sur un socle dans lequel se trouvent deux autres récipients en verre destinés à recevoir les liquides épuisés. Chaque élément se compose d'un vase extérieur rectangulaire en verre, fig. 54 et 55, au milieu duquel se trouve un vase poreux contenant une lame de zinc^{Hg}.

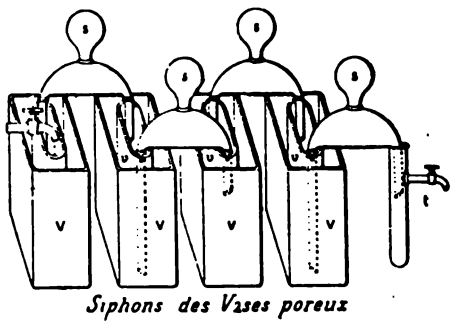


Fig. 55.

De chaque côté du vase poreux se trouvent deux plaques de charbon. Les éléments communiquent entre eux au moyen de siphons (fig. 56) disposés à cheval sur deux éléments, les branches plongeant dans les vases extérieurs, la plus longue branche du siphon tournée du côté de l'arrivée du liquide. Une diposition semblable permet de faire communiquer les vases poreux. L'amorçage des siphons se fait en pressant avec la main la poire en caoutchouc s, qui se trouve sur chaque siphon, de manière à chasser l'air et à aspirer le liquide dans le siphon. Lorsqu'on veut faire fonctionner la pile, on descend, au moyen de la manivelle du treuil, la traverse portant les zincs, de manière à plonger ceux-ci dans les vases poreux, et on ouvre les robinets

des réservoirs R et *r*. On ouvre également les robinets des tubes de déversement T et *t* (fig. 57).

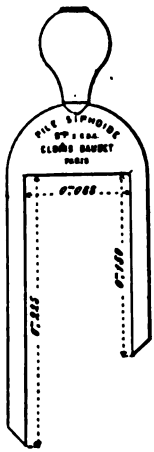


Fig. 56.

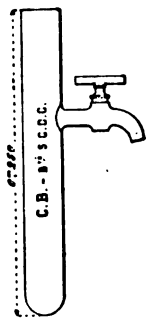


Fig. 57.

Voici la composition des liquides employés dans cette pile :

Liquide dépolarisant :	Eau	1000 g.
	Bichromate de potasse en poudre	100
	Acide sulfurique à 66°	180
Liquide excitateur :	Eau	1000
	Acide sulfurique à 66°	50

Pile de Camacho. — Les éléments de cette pile sont disposés *en cascades*, c'est-à-dire qu'ils sont placés les uns au-dessous des autres. La solution de bichromate coule d'une manière continue d'un réservoir

dans le premier vase poreux, circule dans tous les vases suivants, et est recueillie au bas de la pile (fig. 58).

FIG. 58. — Pile à circulation de Camacho (BREGUET)

RECHERCHES DE E. MEYLAN (1886) SUR LE COUPLE AU BICHROMATE DE POTASSIUM

Liquide excitateur : 0,5 litre d'acide sulfurique dilué au $\frac{1}{10}$.

Dépolarisant : 1,650 litre d'un mélange de 200 g. de bichromate de potassium, 425 cm³ d'acide sulfurique et 1300 cm³ d'eau.

Zinc bien amalgamé : surface active 6,1 dcm².

Résistance extérieure : 1,16 ohm.

Résistance intérieure : à l'origine 0,231 ohm, minima 0,22 ohm, finale 0,3 ohm.

FORCE ÉLECTROMOTRICE

Après le montage	2,015 volts
— 15 minutes de fermeture	2,00
— 24 heures —	1,88
— 30 heures —	1,86

	Baisse en °/₀	Coefficient d'utilisation du zinc.
Après 24 heures de fermeture	6,09	0,59
— 30 — —	7,07	

VARIATION DU COURANT

Après 15 minutes de fermeture	1,43 ampères
— 24 heures —	1,31
— 30 heures —	1,28

Baisse en centièmes.

Après 24 heures de fermeture	8,68 ampères
— 30 heures —	11,14

Rendement électrique moyen après 30 h. = 0,82 à 0,85.

TRAVAIL FOURNI (WATTS-HEURES)

Après 24 heures de fermeture	61
— 30 heures —	75

TRAVAIL FOURNI AVEC UNE VARIATION DE 10 POUR CENT DU COURANT DÉBIT = 1,5 AMPÈRES

Durées en heures.....	30 $\frac{1}{2}$
Watts-heures.....	77
Poids en kilogrammes.....	3,690
Kilogrammètres par Kg.....	7,500
Rendement moyen.....	0,82 à 0,85
Travail utile par Kg.....	6,100

Pile de Fuller (1871). — Charbon, solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique ; vase poreux, acide sulfurique étendu, Zinc^{Hg}. Au fond du vase poreux on met un peu de mercure. E = 2 volts.

Pile de Goarant de Tromelin. — Zinc, solution de chlorure d'ammonium ; vase poreux, solution concentrée de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique. Charbon.

Pile de Gandini. — Zinc, solution de chlorure de sodium ou d'ammonium ; vase poreux, solution *diluée* de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique, charbon. E = 1,4 volt.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLÉMENT GANDINI

Température.	F. é-m.	Résistance.
15°	2,10 volt	0,82 ohm
100°	2,44	0,71

Pile de Nystrom (1881). — Zinc^{Hg}, eau acidulée ; vase poreux, acide sulfurique additionné d'un peu de bichromate de potassium, charbon.

Pile de Slater (1881). — Nickel, eau acidulée ou salée; vase poreux, solution de bichromate de potassium, charbon. E = 1,5 volt (?)

Pile de Thomsen (1860). — Cuivre, eau acidulée (1 p. d'acide sulfurique pour 4 p. d'eau); vase poreux, solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique, charbon. E = 0,9 volt.

Le cuivre n'est attaqué qu'en circuit fermé.

Pile de Favre. — Zinc^{Hg}, acide sulfurique étendu; vase poreux, solution chromique, platine. E = 1,35 volt.

La solution chromique renferme :

Acide chromique cristallisé.....	25 grammes
Acide sulfurique à 66°.....	18
Eau.....	50

INFLUENCE DE L'ÉLECTRODE POSITIVE SUR LA F. É-M DE CE COUPLE

D'après Favre, ce couple dégagerait 117,3 cal. (2,5 volts), mais 62,5 cal. (1,35 volt) seraient seulement transmissibles au circuit.

D. Tommasi (1882) a repris l'étude de ce couple et a observé les faits suivants :

1° Que le couple à acide chromique, tel que Favre l'a employé, c'est-à-dire ayant son électrode positive en platine, ne produit qu'un travail chimique extérieur égal environ à 65 cal. (1,4 volt).

2° Qu'en substituant au platine, dans ce même couple, le charbon ou la mousse de platine, on peut rendre

transmissibles au circuit 85 cal. environ (1,8 volt), soit 20 cal. (0,45 volt) en plus du couple précédent.

On aurait sans doute des résultats analogues en remplaçant l'acide chromique par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique.

Voir, pour plus de détails : **Influence de l'électrode positive sur le travail chimique produit par la pile**, page 100, et **tableau des calories produites à l'intérieur des piles transmissibles au circuit**, page 60.

Pile de Fitz-Géraldt et Molloy (1876). — Cette pile se compose d'un vase séparé en deux compartiments par une cloison de charbon, formant pôle positif et percée d'un grand nombre de trous bouchés avec de la terre poreuse. Dans l'un des compartiments, le zinc est entouré d'acide sulfurique étendu. L'autre case reçoit un mélange de chromate de chaux additionné d'acide sulfurique.

Pile de Maquay (1886). — L'électrode négative est formée par un alliage ainsi composé :

Mercure	1 partie (en poids).
Etain	2
Plomb	2
Zinc (1)	95

L'électrode positive est constituée par du charbon recouvert d'une mince couche de soufre (2).

(1) Cette électrode, bien que renfermant du mercure, est amalgamée extérieurement par les procédés ordinaires.

(2) On peut remplacer cette couche par des morceaux concassés de soufre, placés dans le vase poreux autour du charbon.

L'alliage de zinc plonge dans une solution d'acide sulfurique ou de chlorure de sodium.

Le charbon est contenu dans un vase poreux (1) contenant :

Bichromate de potassium	35 à 40 parties.
Acide sulfurique	10 à 20
Acide azotique	40 à 55

Pour reconnaître si une solution de bichromate est épuisée, il suffit d'en prendre quelques cm^3 dans un verre à expérience et d'y faire tomber quelques gouttes d'azotate d'argent. Si la solution renferme encore de l'acide chromique, même en petite quantité, on obtiendra un précipité rouge de chromate d'argent.

Piles de Carpentier, de Chutaux, de Partz et de Ponci. (Voir les pages 135, 140 et 141).

Sel de Voisin et Drosnier. (Voir page 139).

Réactions chimiques des couples au bichromate. (Voir page 137).

DÉPOLARISANT : CHLORURES

Pile de Daniell. — Zinc, acide sulfurique dilué; vase poreux, chlorure de platine, platine.

Cette pile a été proposée par Daniell comme réalisant le type de pile parfaite.

« Cet appareil, dit-il, serait parfait, mais trop coûteux..... ».

(1) Le vase poreux contient dans sa pâte une certaine quantité de charbon en poudre.

Pile de L. Maîche (1865). — Zinc^{Hg}, acide chlorhydrique dilué; vase poreux, solution acide de chlorure stannique, charbon. E = 1,5 volt.

Pile de Duchemin. — Zinc, eau salée (*a*); vase poreux, solution de chlorure ferrique (*b*), charbon.

(*a*)	Eau	100 grammes
	Chlorure de sodium	125
(*b*)	Eau	200
	Chlorure ferrique à 30°	150

E = 1,35 volt.

Réaction chimique. Sous l'influence du chlorure de sodium, le zinc décompose l'eau, l'hydrogène se porte sur la solution de chlorure ferrique et la ramène à l'état de chlorure ferreux. Ce dernier peut se transformer de nouveau en chlorure ferrique, soit par l'action d'un courant de chlore, soit par quelques gouttes d'eau régale ou même d'acide azotique.

Pile de Ponci. — Fer, solution de chlorure ferreux à 35° Baumé; vase poreux, solution de chlorure ferrique à 35° Baumé, charbon. E = 0,99 volt.

Réaction chimique. Le fer s'oxyde au dépens de l'eau et dégage de l'hydrogène; celui-ci réduit le perchlorure à l'état de protochlorure

$$H^2 + Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + 2\,ClH.$$

L'acide chlorhydrique qui se produit dans cette réaction se porte sur le fer et l'attaque

$$Fe + 2\,ClH = Cl^2Fe + H^2;$$

c'est cette dernière réaction qui détermine le courant électrique.

Pile de d'Arsonval (1881). — Zinc, solution de soude; vase poreux, chlorure ferrique, charbon. E = 2,7 volts.

Dans ce couple, il se forme de l'hydrate ferrique (composé insoluble) dans les pores du vase poreux, ce qui rend plus difficile le mélange de la solution ferrique avec le liquide du vase extérieur.

Pour plus de détails, voir : *Piles à l'azotate d'argent.*

D'Arsonval a imaginé également d'autres couples basés sur ce même principe (1).

Pile de Callaud au chlorure cuivrique. — (Voir : *Piles du type Daniell sans diaphragmes*).

Pile de Weare. — Zinc, solution saturée de chlorure de calcium; vase poreux, solution saturée de chlorure cuivrique, cuivre.

Cette pile est à auges, les éléments zinc et cuivre sont enveloppés de papier buvard et renfermés dans des espèces de sacs servant de diaphragmes poreux.

Réaction chimique. Sous l'influence de la chloruration du zinc, le chlorure cuivrique se trouve décomposé ; le cuivre se porte sur la lame négative, et le chlore dégagé va réparer les pertes en chlore du chlorure de calcium. Il résulte, comme résidu, du chlorure de zinc.

Pile de Roudel. — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux, contenant au fond une couche de mercure et rempli par une solution de chlorure double de mercure et de potassium, dans laquelle on ajoute une certaine quantité de ce même composé, à

(1) Voir page 218.

l'état solide. Fil de platine plongeant dans le mercure et recouvert d'un enduit isolant dans toute la partie qui doit être en contact avec la solution de chlorure double.

DÉPOLARISANT : HYPOCHLORITE

Pile de Niaudet-Breguet (1879). — Zinc, solution de chlorure de sodium à 25 pour cent; vase poreux, charbon entouré de chlorure de chaux. E = 1,6 volt.

On peut remplacer dans cet élément le chlorure de chaux par une solution d'hypochlorite de soude (eau de Javelle), seulement la f. é-m. de la pile est un peu plus faible.

Réaction chimique. L'hydrogène dû à la décomposition de l'eau réagit sur le chlorure de chaux pour former de l'eau et de l'acide chlorhydrique, d'où il résulte, dans la solution excitatrice, du chlorure de zinc et du chlorure de calcium.

DÉPOLARISANT : AZOTATES

Pile de Deroy (1848). — Zinc, solution de sulfate de zinc, additionnée d'acide sulfurique; vase poreux, azotate de potassium, platine.

Pile de Rousse. — Plomb ou fer, eau ordinaire; vase poreux, solution d'azotate mercureux, charbon.

Piles de d'Arsonval (1881) :

(*a*) Zinc, solution de chlorure de zinc; vase poreux, solution d'azotate d'argent, argent. E = 1,15 volt.

(*b*) Zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution d'azotate de plomb, plomb. E = 0,6 à 0,75 volt.

Dans ces couples il se forme, dans les pores du vase poreux, un précipité (1), lequel rend plus difficile le mélange de la solution du vase poreux avec la solution du vase extérieur.

D'Arsonval a imaginé également un autre couple sur ce même principe (2), c'est-à-dire contenant, comme dépolarisant, un liquide qui donne un précipité par son mélange avec le liquide qui attaque le zinc.

Le diaphragme qui sépare les deux liquides se trouve, de la sorte, rendu complétement imperméable.

Le précipité formé dans le vase poreux doit satisfaire toutefois aux deux conditions suivantes : 1° il doit être conducteur de l'électricité; 2° il doit être électrolysable.

DÉPOLARISANT : SULFATES

Pile de Wilbrant. — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux, solution de sulfate ferreux, contenant des cristaux de ce sel, charbon.

Pile de Senet. — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, solution d'alun de fer, charbon. E = 1,7 volt.

La réduction de l'alun de fer (sulfate ammonico-ferrique) fournit l'acide sulfurique nécessaire à l'attaque du zinc.

Pile de Van den Eynde. — Zinc, eau salée; vase poreux, rempli de sulfate d'aluminium concassé baignant dans de l'eau salée, charbon.

(1) Dans le couple (*a*) il se forme du chlorure d'argent, et dans le couple (*b*) du sulfate de plomb; tous les deux sont insolubles.

(2) Voir page 248.

Pile de Jacobi. — Argent (−), solution de cyanure de potassium; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre (+) (1).

DÉPOLARISANT : PERMANGANATE DE POTASSIUM

Pile de Rousse. — Ferromanganèse (2) à 85 %, acide sulfurique au $\frac{1}{20}$; vase poreux, contenant une solution de permanganate de potassium, charbon.

Les sels qui se produisent dans cette pile sont : du sulfate et de l'azotate de manganèse, avec du sulfate et de l'azotate de potassium.

Rousse a combiné également une pile dans laquelle le permanganate est remplacé par de l'acide azotique.

Pile de Dun (1886). — Zinc, solution de potasse caustique (3), vase poreux en charbon, servant d'électrode positive, solution de permanganate de potassium. E. = 1,8 volt.

Ce couple ne travaille qu'en circuit fermé. Après 30 à

(1) Pour les autres piles à sulfate de cuivre, voir : *Pile Daniell*, page 227.

(2) H. Sturm assigne au ferro-manganèse la composition suivante :

Carbone	6,21
Silicium	0,28
Phosphore	0,06
Cuivre	0,14
Manganèse	6),64
Fer	23,45

Cet alliage se fabrique industriellement dans diverses usines et principalement à Terrenoire, près de Saint-Etienne.

(3) La solution se compose de 1 p. de potasse et 5 p. d'eau.

40 minutes de court circuit, la tension tombe à 1 volt; l'élément se régénère après une ou deux heures de repos et reprend la f. é-m. primitive.

PILES APPARTENANT AU TYPE (M, Sm — M', S'm'(1))

Pile de Regnauld. — Zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution de sulfate de cadmium, cadmium. E=0,30 à 0,35 volt.

Réactions chimiques.

Réaction principale :

$$Zn + SO^4Cd = SO^4Zn + Cd.$$

Réactions secondaires :

$$1^\circ\ Zn + 2\,H^2O = Zn\,(OH)^2 + H^2$$
$$2^\circ\ H^2 + SO^4Cd = SO^4H^2 + Cd$$
$$3^\circ\ SO^4H^2 + Zn\,(OH)^2 = SO^4Zn + 2\,H^2O.$$

Chaleur dégagée = 16,6 cal. (calculée d'après les constantes thermiques, voir page 70).

Pile de Callan. — Zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution de sulfate ferreux, fonte de fer.

Pile de Dupré (1857). — Zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution d'acétate de cuivre, cuivre.

Cet élément donne dans l'air un courant plus énergique que dans le vide.

(1) M = métal; Sm = sel renfermant le même métal que M; M' = autre métal ; S'm' = sel renfermant le même métal que M'.

Pile de Coleman (1885). — Fer, sulfate ferreux; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre. E = 0,6 volt.

Pile de Regnauld. — Amalgame de potassium (1 p. de potassium et 150 p. de mercure), solution de chlorure de potassium, vase poreux, solution de chlorure de platine, platine. E = 2,276 volts.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COUPLES CONSTITUÉS PAR DEUX MÉTAUX, CHAQUE MÉTAL PLONGEANT DANS LA SOLUTION DE SON PROPRE SEL.

(Les solutions salines sont séparées par une cloison poreuse).

EXPÉRIENCES DE REGNAULD

			F. é-m.
Zinc,	sulfate de zinc;	sulfate de cuivre, cuivre...	0,96 volt.
—	azotate de zinc;	azotate de cuivre —	0,87
—	chlorure de zinc;	chlorure de cuivre —	0,96
—	formiate de zinc;	formiate de cuivre —	0,96
—	acétate de zinc;	acétate de cuivre —	0,96
Zinc^{Hg},	sulfate de zinc;	sulfate de cuivre —	0,98
Zinc,	sulfate de zinc;	sulfate de nickel, nickel....	0,69 volt.
—	chlorure de zinc;	chlorure de nickel —	0,60
—	azotate de zinc;	azotate de nickel —	0,72
Zinc,	chlorure de zinc;	chlorure de cobalt, cobalt...	0,62 volt.
—	azotate de zinc;	azotate de cobalt —	0,51
Zinc,	sulfate de zinc;	sulfate de cadmium, cadmium	0,30 volt.
—	chlorure de zinc;	chlorure de cadmium —	0,23
—	bromure de zinc;	bromure de cadmium —	0,23
—	iodure de zinc;	iodure de cadmium —	0,25
—	azotate de zinc;	azotate de cadmium —	0,23
Zinc^{Hg},	sulfate de zinc;	sulfate de cadmium —	0,32

Zinc^{Hg}, acide phosphorique étendu; sulfate de cadmium, cadmium	0,32
Cadmium, sulfate de cadmium; sulfate de thallium, thallium	0,043
Zinc, sulfate de zinc; sulfate d'aluminium, aluminium	0,17
— sulfate de zinc; sulfate de thallium, thallium	0,34

Il résulte de ce tableau que, si l'on constitue une pile avec deux métaux plongeant chacun dans la dissolution d'un de leurs sels, et que ces sels soient de même acide, la f. é-m. varie peu avec la nature de cet acide (Regnauld).

Ce résultat est tout à fait conforme à celui que la loi des constantes thermiques de D. Tommasi permet de prévoir (voir page 72).

EXPÉRIENCES DE RAOULT (1863)

		F. é-m.
Zinc, sulfate de zinc;	sulfate de cadmium, cadmium	0,345 volt.
— chlorure de zinc;	chlorure de cadmium —	0,259
— bromure de zinc;	bromure de cadmium —	0,259
— iodure de zinc;	iodure de cadmium —	0,270
Zinc, sulfate de zinc;	sulfate de cuivre, cuivre	1,079 volt.
— chlorure de zinc;	chlorure de cuivre —	1,058
— azotate de zinc;	azotate de cuivre —	0,853

EXPÉRIENCES DE F. HERROUN (1866)

		F. é-m.
Zinc, sulfate de zinc;	sulfate d'étain, étain	0,525 volt.
— chlorure de zinc;	chlorure d'étain —	0,549
— iodure de zinc;	iodure d'étain (*a*) —	0,485
Cadmium, sulfate de cadmium;	sulfate d'étain, étain	0,189
— chlorure de cadmium;	chlorure d'étain —	0,289
Étain, sulfate d'étain;	sulfate de cuivre, cuivre	0,560

Les solutions employées dans ces couples, excepté

pour le couple (*a*), renferment 0,5 pour cent de chlorure ou de sulfate. La solution employée dans le couple (*a*) renferme 0,25 pour cent d'iodure et 1 pour cent d'acide iodhydrique.

RECHERCHES DE H. JAHN (1886)

	Force électromotrice Trouvée à 0°	Calculée (1)
Cuivre, sulfate de cuivre — sulfate de zinc, zinc	1,096 volt.	1,058 volt.
Cuivre, sulfate de cuivre — sulfate de cadmium, cadmium	0,678	0,705
Argent, azotate d'argent — azotate de cuivre, cuivre	0,436	0,416
Argent, azotate d'argent — azotate de plomb, plomb	0,914	0,923
Cuivre, azotate de cuivre — azotate de plomb, plomb	0,492	0,507
Cuivre, acétate de cuivre — acétate de zinc, zinc	1,104	1,113
Cuivre, acétate de cuivre — acétate de plomb, plomb	0,496	0,532
Plomb, acétate de plomb — acétate de zinc, zinc	0,603	0,579

EXPÉRIENCES DE TH. ERHARD (1881)

$\overset{-}{\text{Zinc}}$, chlorure de zinc; chlorure d'indium, $\overset{+}{\text{indium}}$.... 0,357 volt

(1) Valeurs obtenues en prenant la différence de leurs f. é-m. de polarisation.

Exemple : Zinc, sulfate de zinc — sulfate de cuivre, cuivre = E
2,715 volts — 1,660 volt.. = 1,058 volt

Indium, chlorure d'indium; chlorure ferreux, fer.....	0,172
Indium, chlorure d'indium; chlorure cuivrique, cuivre	0,630
Amalgame de potassium, sulfate de potassium; sulfate de zinc, zinc	1,0 volt
— de sodium, sulfate de sodium; sulfate de zinc, zinc	0,96
Magnésium, sulfate de magnésium; sulfate de zinc, zinc	0,79
Zinc, chlorure de zinc; chlorure de platine, platine	1,34

PILES DE A. P. LAURIE (1886)

(*a*) Zinc, sulfate de zinc; sulfate d'aluminium, aluminium	0,54 volt
(*b*) Zinc, sulfate de zinc; sulfate d'aluminium, aluminium amalgamé	0,46
(*c*) Aluminium amalgamé, sulfate d'aluminium, aluminium	1,08

INFLUENCE DE LA DILUTION DES SELS SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DES COUPLES FORMÉS PAR DEUX MÉTAUX PLONGEANT CHACUN SÉPARÉMENT DANS LA SOLUTION D'UN DE LEURS PROPRES SELS.

Il résulte des recherches de Regnauld (1855) :

1° Que la concentration de la dissolution saline dans laquelle plonge le métal attaqué d'une pile à deux liquides constants peut varier dans des limites très étendues, depuis 1 jusqu'à $\frac{1}{100}$, sans que la f. é-m. de la combinaison voltaïque soit modifiée. Exemple :

Soit le couple : Zinc, sulfate de zinc ; vase poreux sulfate de cadmium, cadmium.

Solution de sulfate de zinc		Solution de sulfate de cadmium	Force électromotrice
Saturée à 14°		Saturée à 14°	0,3 volt
—	$\frac{1}{2}$ (1)	Id.	»
—	$\frac{1}{5}$	Id.	»
—	$\frac{1}{10}$	Id.	»
—	$\frac{1}{15}$	Id.	»
—	$\frac{1}{20}$	Id.	»
—	$\frac{1}{40}$	Id.	»
—	$\frac{1}{100}$	Id.	»

Il en est de même pour les couples suivants :

Zinc, chlorure de zinc — chlorure de cadmium, cadmium.

Zinc, azotate de zinc — azotate de cadmium, cadmium.

Zinc^{Hg}, acide sulfurique étendu — sulfate de cadmium, cadmium.

Zinc^{Hg}, acide sulfurique étendu — sulfate de cuivre, cuivre.

2° Que la concentration de la dissolution saline dans laquelle plonge le métal inattaqué peut exercer une certaine influence sur la f. é-m. du couple.

Soit encore le même couple que précédemment, dans lequel on fait varier la quantité d'eau dans le sulfate de cadmium, laissant la solution de sulfate de zinc toujours saturée :

(1) Les fractions de la première colonne indiquent le rapport du volume de la solution normale au volume total représenté par son mélange avec de l'eau distillée bouillie.

Solution de sulfate de zinc	Solution de sulfate de cadmium	Force électromotrice
Saturée à 14°	Saturée à 14°	0,30 volt
— —	Solution au $\frac{1}{3}$	0,30
— —	— au $\frac{1}{10}$	0,30
— —	— au $\frac{1}{50}$	0,27
— —	— au $\frac{1}{100}$	0,23

Regnauld a trouvé également que dans le couple Daniell la solution de sulfate de zinc restant constante, la concentration de la solution du sulfate de cuivre peut varier de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{50}$ sans que la f. é-m. de ce couple varie d'une manière sensible.

INFLUENCE DES DIAPHRAGMES POREUX

Les matières les plus diverses peuvent être employées comme cloisons poreuses; la f. é-m. des couples établis sur le principe du Daniell n'est en rien modifiée.

Regnauld a expérimenté sur les cloisons poreuses suivantes :

Porcelaine dégourdie, palissandre, ébène, buis, baudruche, terre de pipe.

Pile de Daniell (1836). — Zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre (1).

(1) L'idée première de cette pile est due à Becquerel. Ce savant avait en effet, dès 1829, combiné la pile suivante : Zinc, solution saline neutre; cloison poreuse, solution d'azotate ou de sulfate de cuivre, cuivre. Presque à la même époque (1830), Wach, voulant étudier l'endosmose des liquides et la précipitation des métaux par le courant voltaïque, fut conduit à construire un appareil analogue à la pile de Becquerel. L'appareil employé par Wach se

Force électromotrice	Auteurs
1,058 volt (1)	Fleming-Jenkin.
1,059 —	Favre.
1,059 —	Kittler.
1,079 —	Clark et Sabine.
1,084 — (2)	D. Tommasi.
1,1015 —	Ledeboer.
1,155 —	Everett.
1,160 — (3).	

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLÉMENT DANIELL DANS LEQUEL LE SULFATE DE ZINC A ÉTÉ REMPLACE PAR DE L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU

Force électromotrice	Auteurs
1,079 volt	Clark et Sabine.
1,084 — (4)	D. Tommasi.
1,110 —	Latimer-Clark.
1,120 —	W. Thomson.
1,138 —	F. Kohlrausch.
1,140 —	Kittler.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLÉMENT DANIELL DANS LEQUEL LE SULFATE DE ZINC A ÉTÉ REMPLACÉ PAR D'AUTRES SOLUTIONS SALINES
(PETROUCHOFFOKG, 1858)

	Zinc amalgamé	Zinc ordinaire
Solution de chlorure de sodium...	1,134 volt	1,090 volt
— de tartrate de potassium.	1,534	1,06

composait d'un vase partagé en deux compartiments par une membrane animale; l'un des compartiments contenait une solution de chlorure d'ammonium, ou simplement de l'eau pure, et une lame de zinc, et l'autre compartiment renfermait une solution de sulfate de cuivre et une lame de cuivre.

(1) Calculée d'après la chaleur développée dans la réaction chimique.

(2) et (4) Calculées d'après les constantes thermiques, page 70.

(3) Calculée par les équivalents électrochimiques d'après la formule $E = 4,16 g H$ (voir page 80).

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES PILES DU GENRE DANIELL (E. Reynier, 1884)

LIQUIDES		Forces électromotrices en volts	
Compartiment cuivre	Compartiment zinc	Zinc amalgamé	Zinc ordinaire
Solution de sulfate de cuivre saturée	Solution de sulfate de zinc (2).....	1,079	1,068
Solution de sulfate de cuivre saturée	Solution de sulfate de zinc acidulée (3)	1,105	1,06
Sol. de sulf. de cuivre acidulée (1)...	Solution de sulfate de zinc.....	1,03	1,025
Solution de sulfate de cuivre acidulée	Solution de sulfate de zinc acidulée...	1,066	1,03
Solution de sulfate de cuivre saturée	Solution de chlorure de sodium (4)..	1,145	1,14
Solution de sulfate de cuivre acidulée	Solution de chlorure de sodium	1,115	1,09
Solution de sulfate de cuivre acidulée	Sol. de chlorure de sodium acidulée (5)	1,125	1,09
Solution de sulfate de cuivre saturée	Eau acidulée sulfurique (6).....	1,134	1,05
Solution de sulfate de cuivre acidulée	Eau acidulée sulfurique.....	1,119	1,027
Solution de sulfate de cuivre saturée	*Cloisonnement* (7)	1,10	1,04
Solution de sulfate de cuivre acidulée	*Cloisonnement* (7)	1,05	1,04

(1) Par l'addition de $\frac{1}{20}$ (en volume) d'acide sulfurique monohydraté.

(2) 500 g. de sulfate de zinc pour 1000 d'eau,

(3) Par $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique.

(4) 200 g. de chlorure de sodium pour 1000 g. d'eau.

(5) Par $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique.

(6) Par $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique.

(7) L'électrode zinc est simplement plongée dans la liqueur cuivrique avec son cloisonnement de papier parcheminé.

Réactions chimiques. Dans le vase extérieur il se produit du sulfate de zinc et de l'hydrogène, mais celui-ci, au lieu de se dégager, se porte sur le sulfate de cuivre et le décompose avec formation de sulfate d'hydrogène (acide sulfurique) et cuivre métallique.

On a donc dans le vase extérieur :

$$Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2,$$

et dans le vase poreux :

$$SO^4Cu + H^2 = SO^4H^2 + Cu.$$

Réaction thermique. (Voir : *Calcul de la f. é-m. des piles à deux électrolytes*, page 72).

Endosmose. — Dans ce couple, il y a transport par le courant du liquide excitateur dans le vase poreux, et le niveau de la solution de sulfate de cuivre s'élève lorsque le circuit est fermé. Il y a, au contraire, transport de la solution cuivrique dans le vase extérieur en circuit ouvert.

Varley a proposé un moyen de supprimer le transport du cuivre à travers les cloisons poreuses. Ce moyen consiste à entourer le vase poreux d'une couche d'oxyde de zinc; le sulfate de cuivre qui pénètre dans la masse d'oxyde de zinc forme du sulfate de zinc et dépose de l'oxyde de cuivre en poudre.

Incrustation des vases poreux. — Les incrustations des vases poreux produites par le cuivre réduit, quand elles n'empêchent pas trop l'imperméabilité, sont avantageuses au point de vue de l'intensité du courant produit, mais en revanche elles occasionnent une plus

grande dépense de sulfate de cuivre (Du Moncel, 1860).

On arrive à empêcher les incrustations du vase poreux en y plaçant un fil de cuivre contourné en hélice et terminé inférieurement par une spirale plate qui s'applique au fond, et mettant l'hélice en communication avec le pôle positif pris au milieu de la hauteur de cette hélice (Bourseul, 1857).

Usure des zincs diversement préparés, immergés dans diverses liqueurs (Voir page 49).

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE, DE LA LUMIÈRE, DE LA DILUTION, ETC. SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLÉMENT DANIELL

Influence de la température. — W. H. Preece a trouvé que la f. é-m. de cet élément ne subissait aucune modification par suite d'un changement de température, mais que sa résistance intérieure était très affectée. Sabine est arrivé à la même conclusion; voici les résultats qu'il a obtenus :

Température	Force électromotrice
18°	1,08 volt.
22	1,07
100	1,09

Bouty a trouvé également que la f. é-m. reste constante, quelle que soit la température à laquelle l'élément Daniell est soumis (Voir : *Thermo-électricité*).

Cependant, suivant Crova, la f. é-m. de l'élément Daniell diminue régulièrement quand la température s'élève (Voir : *Influence de la chaleur sur la f. é-m. des couples voltaïques,* page 53).

Influence de la lumière. — Un élément Daniell, dont le cuivre est bien net, se montre tout à fait insensible à la lumière; mais il n'en est pas de même pour un daniell dont le cuivre est altéré par l'oxydation ou par formation d'un sel à sa surface. Un daniell, dont la f. é-m. est égale à 1,15 volt, exposé au soleil, perd jusqu'à $\frac{1}{40}$ de sa valeur (0,029 volt). Ce phénomène n'est pas dû à une élévation de température, car l'immersion de la pile dans l'eau à 50° ne produit pas d'effet bien sensible. D'autre part, on a observé que ce sont les rayons les plus réfrangibles qui agissent.

On obtient encore un élément Daniell sensible en prenant pour l'électrode positive un fil de cuivre oxydé dans la flamme d'un bec de Bunsen. Mais dans ce cas, l'élément *augmente* de f. é-m. par l'action de la lumière. En mettant un pareil fil dans une solution de sulfate de cuivre, et en complétant la pile par un fil de cuivre non oxydé, on constate effectivement que l'insolation rend le cuivre oxydé plus *positif* (H. Pellat).

Influence de la dilution. — Regnauld (1855) a constaté, pour l'élément (zinc, sulfate de zinc)-(sulfate de cuivre, cuivre), qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre la f. é-m. de cette pile en employant une solution concentrée de sulfate de zinc ou la même diluée de cent fois son volume d'eau.

Il en est de même en faisant varier le degré de dilution de la solution de sulfate de cuivre.

Regnauld a trouvé, en effet, les valeurs suivantes :

Solution saturée de sulfate de cuivre.....	0,961 volt.
La même, étendue de deux fois son volume d'eau.	0,961
— de dix —	0,956
— de cinquante —	0,945

Pratiquement on a trouvé que, pour obtenir une solution de sulfate de zinc à son maximum de conductibilité, il fallait mélanger 1 v. d'une solution saturée de sulfate à 1 v. d'eau (densité de la solution, 1,10 environ).

Kittler a étudié les variations de la f. é-m. de l'élément Daniell où le cuivre était entouré d'une solution de sulfate cuivrique saturée et le zinc amalgamé d'acide sulfurique étendu, de densité variant de 1,357 à 1,075.

Il a trouvé une f. é-m. maxima pour un acide de densité 1,2 environ.

Influence de l'état des métaux. — Si dans l'élément Daniell (zinc, sulfate de zinc)-(sulfate de cuivre, cuivre) on emploie du cuivre *laminé*, ou du cuivre *galvanoplastique cristallin, rayé* ou *bruni*, du zinc *galvanoplastique, cristallin* ou *pulvérulent*, enfin du zinc amalgamé, la f. é-m. est la même dans tous les cas à $\frac{1}{500}$ près, pourvu qu'on ne l'observe que lorsque les métaux sont bien mouillés (F. M. Raoult, 1869).

Influence de la surface des électrodes. — Suivant Daniell (1838), lorsque dans sa pile on augmente la surface du zinc, l'intensité du courant reste à peu près la même, tandis que cette intensité devient plus forte lorsqu'on augmente la surface du cuivre.

Du Moncel, dans un travail plus récent sur les piles, est arrivé à la même conclusion.

« Ainsi, dit-il, avec les piles de Daniell, au lieu de réduire les lames de cuivre à un simple fil immergé dans la solution du sulfate de cuivre, on devrait les constituer par des cylindres de cuivre les plus grands possibles, augmenter à cet effet les dimensions des éléments, et réduire en proportion la surface du zinc. De

cette manière, la résistance de l'élément n'est pas sensiblement modifiée, mais la pile est plus constante, la dépense en zinc beaucoup moindre, l'entretien plus facile, et les efflorescences salines considérablement diminuées. Quant aux zincs, il n'y a réellement d'avantage à les prendre à grande surface que lorsque la pile doit fournir une intensité considérable et de longue durée. Lorsque le zinc n'est attaqué qu'en circuit fermé, le poids du métal dissous est le même, quelle que soit la surface du zinc employé. »

Influence de l'amalgamation. — L'amalgamation est inutile lorsque le zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc.

Il en est de même lorsque le zinc plonge dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'eau ordinaire, puisque le sulfate de zinc ne tarde pas à se former. On a même reconnu que la non amalgamation du zinc était une condition de durée de l'élément Daniell, à raison de l'action du mercure sur le dépôt de cuivre formé sur le zinc.

Il est à observer cependant que le Post-Office, de Londres, prescrit l'amalgamation du zinc dans son étalon à sulfate de cuivre, que Kittler emploie dans son étalon du zinc amalgamé (page 236), et qu'enfin plusieurs praticiens ont trouvé avantageux d'amalgamer le zinc dans les couples du genre Daniell.

Influence du liquide interposé entre les solutions salines de l'élément Daniell (Raoult, 1863).— On dispose une rangée de verres à boire en contact; les verres extrêmes renferment, l'un le cuivre, sulfate de cuivre; l'autre le zinc, sulfate de zinc; les verres inter-

médiaires contiennent des liquides dont on peut faire varier la nature.

Les verres contigus sont mis en communication par des tubes en U renversés, remplis de liquides conducteurs et fermés par du papier parchemin.

Les substances employées comme liquides intermédiaires ont été :

Solution de sulfate de cuivre.
— — de potassium.
— — d'ammonium.
— — d'aluminium.
— azotate de potassium.
— chlorure de potassium.
— — d'ammonium.
— — de zinc.
Eau acidulée.
Eau alcalinisée par KHO.
Eau ordinaire.
Acide azotique.
Ammoniaque.
Chlorure mercurique.
Sulfate ferreux.
— de zinc.
Chlorure de platine.
Sulfate d'ammonium.

On a trouvé que, quelque série de liquides que l'on interpose entre les dissolutions salines qui baignent immédiatement les métaux, la f. é-m. de l'élément Daniell reste toujours à peu près la même.

CONSTANCE DE L'ÉLÉMENT DANIELL CONSIDÉRÉ COMME ÉTALON

Il résulte des recherches de Raoult (1863) :

1° Que la f. é-m. de l'élément Daniell (cuivre, sulfate

de cuivre)-(sulfate de zinc, zinc) demeure la même avec des dissolutions concentrées ou étendues de plus de 20 volumes d'eau.

2° Qu'elle est indépendante de la température entre 10 et 50 degrés centigrades.

3° Qu'elle est indépendante de la résistance de l'élément entre 2 et 30000 ohms.

4° Qu'elle est la même avec des dissolutions aérées ou non.

5° Qu'elle est la même après deux minutes et après un jour d'immersion du cuivre ou du zinc.

6° Qu'elle est la même avec du zinc pur ou amalgamé.

7° Qu'elle varie à peine lorsque $\frac{1}{4}$ de sulfate de zinc est mélangé au sulfate de cuivre, lorsqu'on emploie du cuivre et du zinc du commerce.

Pile-étalon de Kittler (1882). — Kittler a donné le nom d'élément normal à une pile composée d'un zinc amalgamé, chimiquement pur, dans de l'acide sulfurique de densité 1,075 à 18°, et d'un cuivre chimiquement pur dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, de densité 1,19.

Dans ces conditions, la f. é-m. de cet élément croît avec la proportion pour cent d'acide jusqu'à un maximum correspondant à 25 ou 30 °/₀ d'acide. Cet accroissement est d'autant plus grand que la dissolution de sulfate de cuivre est plus étendue; il atteint son maximum avec l'eau pure. Il a été trouvé, en outre, que si l'on se sert d'acides très faibles, la f. é-m. décroît avec le degré de dilution du sulfate de cuivre. D'après cela, il existerait un degré de concentration de l'acide pour

lequel un élément Daniell donnerait la même tension, quel que soit le degré de concentration ou de dilution du sulfate de cuivre. La solution en question a la densité 1,0011 à 16°.

Pile-étalon de A. Fleming (1885). — Cet étalon se compose d'un tube en U, renfermant dans ses branches une solution de sulfate de cuivre et une solution de sulfate de zinc; ces deux solutions ont la même densité. Une électrode, formée par du cuivre fraîchement déposé par l'électrolyse, plonge dans la solution de sulfate de cuivre; l'autre électrode est constituée par un bâton de zinc chimiquement pur plongeant dans la solution de sulfate de zinc.

La f. é-m. est de 1,02 volt et ne change pas quand la température varie.

Pile-étalon du Post-Office de Londres (ancien modèle). — Elle se compose d'une boîte renfermant trois vases distincts : celui de gauche renferme une lame de zinc plongée dans l'eau; celui de droite, un vase poreux plat et rectangulaire, contient une lame de cuivre, le vase poreux plonge dans l'eau. Ces deux vases ne servent que lorsque la pile est au repos. Le vase du milieu renferme une solution à moitié saturée de sulfate de zinc et, au fond, un petit cylindre de zinc dans un petit compartiment spécial. Lorsqu'on veut se servir de la pile, on retire le vase poreux de sa place de repos, ainsi que le zinc, et on les met tous deux dans le vase du milieu; la pile est alors prête à fonctionner. On les retire et on les met dans leurs vases de repos respectifs, lorsqu'on a fini de s'en servir; le peu de sulfate de cuivre qui a traversé le vase poreux pendant le travail vient se

déposer sur un cylindre de zinc placé au fond du vase du milieu; la solution reste ainsi toujours très claire. E = 1,079 volt. En service courant, on lui attribue, au Post-Office, une f. é-m. égale à 1,07 volt (1).

Nouveau modèle. — Il se compose de deux chambres. L'un des compartiments renferme un vase poreux plat, dans lequel se trouve une lame de cuivre et des cristaux de sulfate de cuivre. Le vase poreux est ainsi isolé quand la pile n'est pas en service. L'autre compartiment est rempli jusqu'à un certain niveau d'une solution à moitié saturée de sulfate de zinc; il renferme la lame de zinc. Un crayon de même métal est placé dans le fond de ce compartiment, immédiatement au-dessous de la lame de zinc. Lorsqu'on veut se servir de cette pile, on retire le vase poreux du compartiment où il était, et on le place dans le compartiment où se trouve le zinc; le niveau de la solution de sulfate de zinc s'élève et vient mouiller la lame. La pile est alors prête à fonctionner. Lorsqu'on a fini les mesures, on remplace le vase poreux dans son compartiment pendant la période de repos, tout le sulfate de cuivre qui s'est mêlé à la solution excitatrice de sulfate de zinc se dépose sur le cylindre; la solution reste alors bien claire. E = 1,07 volt (2).

Pile étalon de Lodge. — Deux tubes en verre reçoivent les deux électrodes (fig. 59). Celui où pénètre la tige de zinc est ouvert aux deux bouts, mais étranglé

(1) *Formulaire de l'Electricien.*

(2) *L'Electricien*, t. I, p. 156.

à sa partie inférieure. Ce tube plonge dans de l'acide sulfurique dilué qui peut ainsi venir exciter le métal. La solution de sulfate de cuivre est contenue dans le deuxième tube qui est clos à sa partie inférieure et, par suite, tout à fait séparé de la liqueur excitatrice; on peut l'assimiler à un fond d'éprouvette. Dans la solution cuprique pénètre l'électrode cuivre: c'est un fil métallique isolé avec de la gutta-percha à sa partie supérieure et dont le bout est muni d'un dépôt de cuivre électrolytique pur. Dans un tel élément la circulation intérieure du courant serait impossible. Pour lui permettre de s'établir, on soude entre eux le tube renfermant le zinc et le fond d'éprouvette contenant la solution de sulfate de cuivre, et c'est l'humidité qui recouvre le verre qui sert de conducteur au courant. Par cet artifice, les deux liquides ne peuvent absolument pas se mélanger; la résistance intérieure de l'élément est en même temps accrue dans d'énormes proportions, ce qui est nécessaire pour maintenir constante la f. é-m. en cas de fermeture prolongée du circuit. Si l'on emploie de l'acide sulfurique dilué, de densité 1,075 à 18°, et une solution de sulfate de cuivre de densité 1,2, la f. é-m. est de 1,182

Fig. 59. — Pile à etalon de Lodge.

volt ; elle augmente de 0, 02 % par degré centigrade (1).

Pile de Beetz. — Cette pile est constituée par un tube en U de 4 millimètres de diamètre et d'une longueur de branches égale à 22 centimètres. Dans l'une des branches on introduit une pâte formée d'alabastrite très fine et d'une solution concentrée de sulfate de zinc; dans cette pâte on plonge un fil de zinc. Lorsque cette pâte s'est solidifiée, on verse dans l'autre branche une autre pâte formée d'alabastrite et d'une solution saturée de sulfate de cuivre, dans laquelle on immerge un fil de cuivre.

La f. é-m. de cette pile sèche est de 0,0027 volt plus faible que l'élément Daniell.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

0 à 20° .... 0,015 pour cent pour chaque degré centigrade.
20 à 40° .... 0,053 — — — —

En circuit fermé, elle perd :

0,005 volt après 10 minutes,
0,01 volt après 20 heures.

Pellat préfère employer comme étalon l'élément Latimer-Clark (2) au lieu de l'élément Daniell, parce qu'il a reconnu que le premier est bien plus constant que le deuxième.

En effet, la f. é-m. de l'élément Daniell peut varier de $\frac{1}{100}$ au moins et n'offre pas, par conséquent, une constance suffisante comme étalon pour des expériences dont la précision atteint $\frac{1}{1000}$ de sa f. é-m.

Cependant, si l'élément Latimer-Clark est le plus

(1) *Traité des Piles*, par Niaudet ; 2e édition, par Fontaine.
(2) Voir : *Piles au sulfate de mercure*.

constant en circuit ouvert, l'élément Daniell est le plus constant en circuit fermé.

Pour les autres piles-étalons, voir :

Pile-étalon de Latimer-Clark.
— de Regnault.
— de Warren de la Rue.
— de Ayrton et Perry.
— de E. Reynier.

PILES DU TYPE DANIELL

Pile à ballon de Parelle et Vérité. — Zinc, solution de sulfate de zinc ou eau acidulée; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre.

Au-dessus du vase poreux, ainsi que l'indique la fig. 60, se trouve un ballon en verre rempli de cristaux de sulfate de cuivre baignés dans l'eau. Le goulot de ce ballon plonge dans le vase poreux, et, comme la solution cuivrique est plus lourde que l'eau, elle sature toujours la solution du vase poreux à mesure que celle-ci s'affaiblit par suite du dépôt de cuivre.

Fig. 60. — Pile de Parelle et Vérité (Gaiffe)

Les piles à ballon présentent, ainsi que l'a fait remarquer Du Moncel (1872), un phénomène assez curieux :

c'est un affaiblissement assez notable du courant qui en provient.

Suivant Valincourt, le moyen le plus efficace pour maintenir une solution de sulfate de cuivre également saturée serait d'ajouter de temps en temps à la solution cuivrique un peu de carbonate de cuivre.

Pile de Raoult. — Cette pile se compose de deux vases réunis par un large tube de verre recourbé, terminé à ses extrémités par une plaque poreuse. Un vase reçoit le zinc et du sulfate de zinc, l'autre vase le cuivre et du sulfate de cuivre (fig. 61).

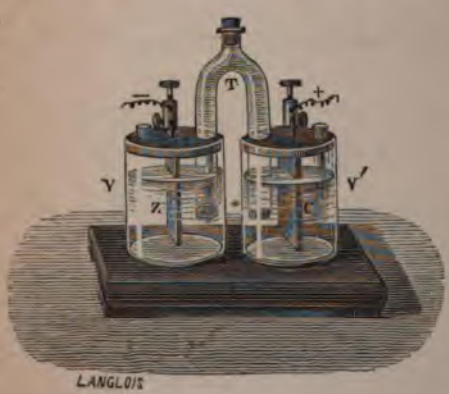


Fig. 61. — Pile de Raoult (Ducretet).

Pile de Eisenlorh (1849). — Zinc, solution de bitartrate de sodium ou de potassium; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre.

Pile de Buff (1853). — Amalgame de zinc liquide, solution de sulfate de zinc; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre.

L'électrode négative est constituée par un fil en zinc dont la partie inférieure plonge dans une couche de mercure.

En vue de diminuer l'usure du couple Daniell à circuit

ouvert, A. Gaiffe (1881) a disposé l'appareil représenté par la fig. 62.

Il se compose d'un bocal de verre B, d'un zinc Hg Z, accroché au bord du bocal, d'un cylindre central P, poreux seulement de P en J et terminé à la partie inférieure par un vase de verre, enfin d'un cuivre C qui occupe toute la hauteur de P, et possède un appendice C′C″ plongeant jusqu'au fond de B.

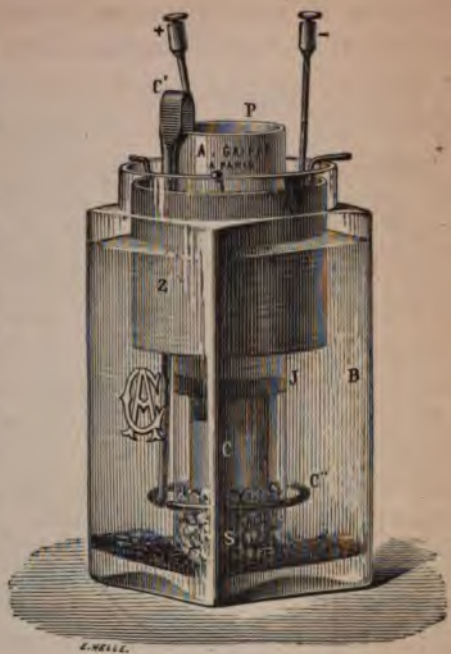


Fig. 62. — Pile de Gaiffe.

Il se charge en remplissant les deux vases avec une solution saturée de sulfate de zinc ou de magnésie étendue de son volume d'eau, et en jetant dans P quelques cristaux de sulfate de cuivre. La solution cuivrique se forme et s'élève jusqu'en J, mais elle ne peut aller au-dessus, à cause de la porosité de J P qui la laisse passer et tomber, en vertu de sa densité, au fond de B. Lorsqu'on ferme le circuit de ce couple, l'action se passe d'abord entre C″ et Z et réduit le sulfate de cuivre passé en B; ensuite il fonctionne comme un

Daniell ordinaire entre C et Z. Il résulte de cette disposition que, le zinc étant dans un liquide exempt ou à peu près de sulfate de cuivre, l'usure dans le temps de repos est à peu près nulle.

Pile de Remark (1862). — Petites assiettes en zinc et en cuivre, superposées et séparées par des assiettes d'argile et par deux rondelles de laine mouillées, l'une d'acide sulfurique étendu du côté du zinc, et l'autre d'une solution de sulfate de cuivre du côté du cuivre.

Cette pile est destinée aux usages médicaux.

Pile de F. Carré (1869). — Zinc, solution de sulfate de zinc, acidulée par SO^4H^2 au $\frac{1}{20}$ et additionnée de $\frac{1}{10}$ de son volume d'une solution saturée de chlorure d'ammonium; vase en papier parcheminé ou albuminé, solution de sulfate de cuivre, cuivre.

Il est à observer que les diaphragmes en papier avaient été déjà employés bien avant Carré par Frascara (1854) et puis par Jedlick et Csapo (1855) (voir page 183).

Pile de F. Carré (1888). *Deuxième modèle.* — Chaque élément (fig. 63) se compose d'un vase en verre au fond duquel est placé un croisillon en bois sur lequel repose un cylindre de zinc ou électrode négative que des saillies, pratiquées sur le croisillon, maintiennent dans une position fixe. L'électrode positive est constituée par un tube de cuivre rouge; celui-ci repose sur un godet de porcelaine qui sert de fond à un vase en papier parcheminé de même diamètre, auquel il est solidement fixé par plusieurs tours de cordelette. Sur le haut du tube de cuivre est placée une rondelle en fibre vulca-

(1) Voir : *Piles diverses.*

nisée dont le pourtour porte des encoches correspondant à d'autres encoches pratiquées à la base du godet de porcelaine. Une cordelette solide, allant plusieurs fois de haut en bas et retenue par ces encoches, maintient solidement le tube de cuivre au centre du cylindre de papier parcheminé.

Le montage de la pile s'effectue de la manière suivante :

1° Remplir le tube de cuivre de sulfate de cuivre;

2° Verser dans le vase en verre, jusqu'au bord supérieur du zinc, une dissolution de sulfate de zinc à 20°-25° Baumé;

3° Ajouter de l'eau dans le tube de cuivre jusqu'à ce que le niveau dans le vase en papier parcheminé atteigne celui de la dissolution de sulfate de zinc.

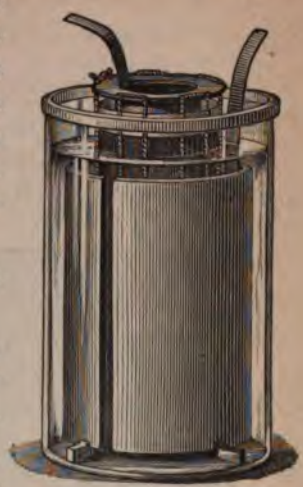


Fig. 63. — Pile Carré.

CONSTANTES ÉLECTRIQUES DE LA PILE CARRÉ

Grand modèle		Petit modèle	
E.....	1,07 volt	E.....	1,07 volt
I.....	15 à 25 ampères	I.....	8 à 12 ampères
R.....	0,07 ohm	R.....	0,13 ohm
Hauteur du zinc	48 cm.	Hauteur du zinc	24 cm.
Diamètre —	14	Diamètre —	14

Pile de W. Thomson (1872). — Cuvette carrée au fond de laquelle se trouve une lame de cuivre dont la surface est à peu près égale à celle de la cuvette. On verse sur la lame de cuivre une solution de sulfate de cuivre. Une électrode en zinc, sous forme de gril renversé,

est placée au-dessus de la lame de cuivre et est supportée par quatre cales en bois. Le zinc est enveloppé par le bas et sur les quatre côtés dans une feuille de papier parcheminé dans laquelle on verse l'eau pure ou la solution de sulfate de zinc. On réunit ces éléments en les plaçant les uns au-dessus des autres (fig. 64).

La résistance de cette pile est très faible.

Elle est employée dans la télégraphie sous-marine pour faire fonctionner le *siphon-recorder*.

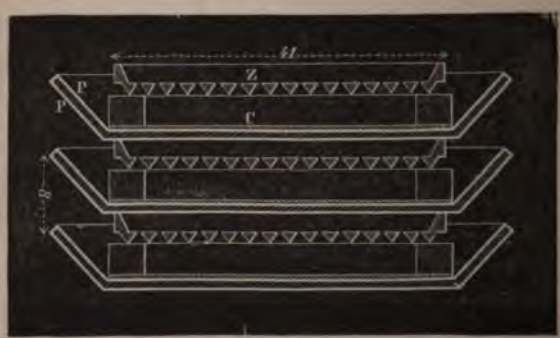


Fig. 64. — Pile de W. Thomson (Breguet).

Pile de O'Keenan (1887).— Cette pile, dite *automatique*, se distingue essentiellement des autres piles au sulfate de cuivre par l'ordination, la distribution et la circulation automatique des liquides qui y entrent et en sortent juste en temps voulu en proportion du travail qui est demandé et sans qu'on ait à s'en préoccuper, si bien que l'on ne consomme que la quantité de zinc et de sulfate de cuivre strictement nécessaire pour accomplir le travail exigé. Comme tous les éléments fonctionnent de la même façon, nous examinerons seulement ce qui se passe dans l'un quelconque.

La figure 65 représente en coupe un élément; en *pb* se trouvent deux lames de plomb formant le pôle positif et plongeant dans une solution saturée de sulfate de cuivre.

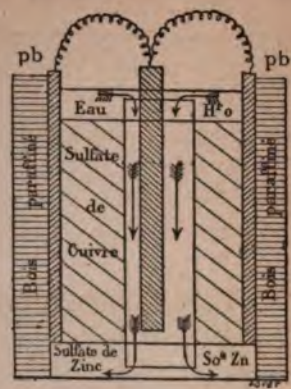


Fig. 65 — Pile O'Keenan
(Coupe suivant l'axe d'un couple)

Au milieu de l'élément se trouve une *gaîne* de papier parchemin ouverte en haut et en bas, et contenant le zinc formant le pôle négatif ainsi qu'une solution de sulfate de zinc.

La partie supérieure de cette gaîne plonge dans l'eau pure, et la partie inférieure dans le sulfate de zinc, assez concentré, qui remplit le fond de l'élément.

Si l'on vient à fermer le circuit, il y a formation de sulfate de zinc dans la gaîne poreuse sur toute sa hauteur par l'attaque du zinc, en même temps que réduction du sulfate de cuivre, et dépôt de cuivre métallique à la surface des lames de plomb, dans le compartiment à sulfate de cuivre. Le sulfate de zinc résultant de l'attaque du zinc augmente la densité du liquide de la gaîne et le force à descendre; cette descente détermine un appel d'eau prise à la partie supérieure et un refoulement de sulfate de zinc à la partie inférieure de la gaîne poreuse.

Tant que fonctionne l'élément, il y a donc circulation automatique d'eau et de sulfate de zinc dissous; si l'on coupe le circuit, tous les liquides s'arrêtent automatiquement d'eux-mêmes et toute usure cesse.

La figure 66 donne la vue d'une pile O'Keenan, ins-

tallée pour fournir l'électricité nécessaire à un éclairage domestique.

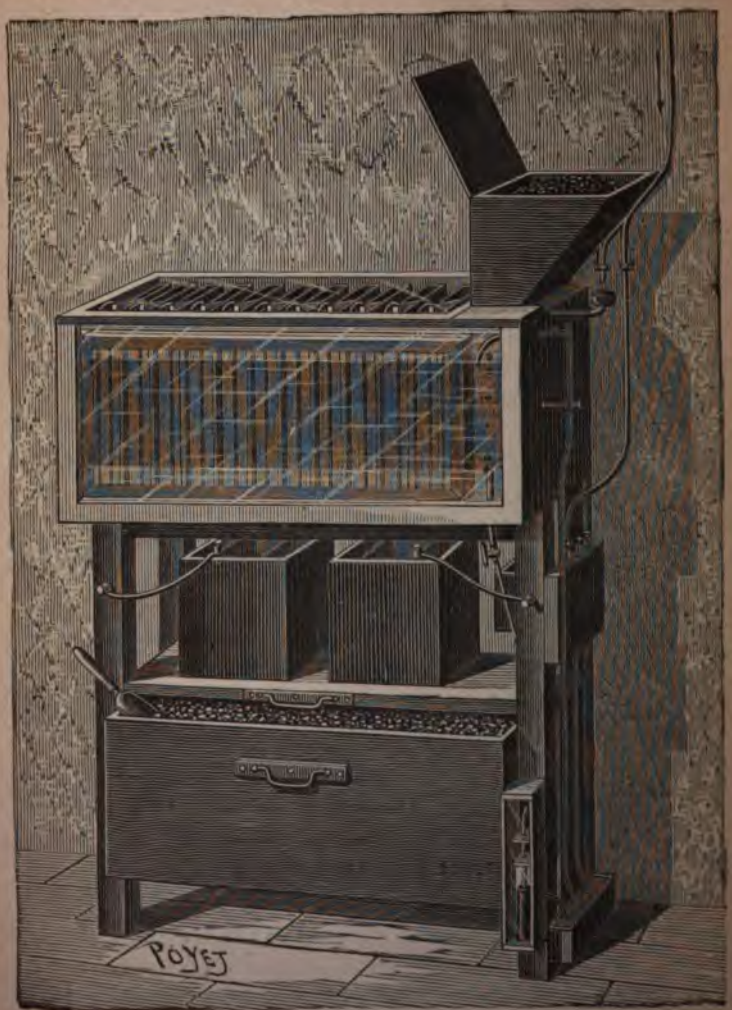


Fig. 66. — Pile de O'Keenan (Mors).

Pile de d'Arsonval (1881). — Zinc, solution de soude; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre. E = 1,5 volt.

Dans ce couple, il se forme dans les pores du vase poreux de l'hydrate cuivrique (composé insoluble), lequel rend plus difficile le mélange de la solution cuivrique avec le liquide du vase extérieur.

Pour plus de détails, voir : *Pile à l'azotate d'argent*, page 218.

D'Arsonval a imaginé également d'autres couples basés sur ce même principe.

Pile de E. Reynier. — Zinc^{Hg}, solution de soude caustique à 30 °/₀; vase poreux en papier parcheminé sans collage ni couture, solution de cuivre additionnée de bisulfate de sodium ou d'acide sulfurique. E = 1,5 volt.

E. Reynier a employé également dans cette pile les solutions suivantes :

Liquide excitateur.

Eau ordinaire	1200 parties
Soude caustique	200
Potasse caustique	100
Chlorate de potassium	20
— de sodium	20
Sulfate de potassium	20
— de sodium	20

Liquide dépolarisant.

Eau ordinaire	1200 parties
Sulfate de cuivre	240
Azotate de cuivre	60
Chlorate de potassium	20
— de sodium	20
Chlorure de potassium	20
— de sodium	20
— de zinc (solution saturée)	20
Sulfate de potassium	20
— de sodium	20
— de zinc	20

Pile de Grove. — Fer, eau acidulée ou salée; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, fer.

Le fer se recouvre d'une couche de cuivre et se comporte par conséquent comme une électrode en cuivre.

Pile de Ryhiner (1848). — Fonte de fer, eau salée ; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, plomb.

Le fer constitue le vase extérieur. La solution de sulfate de cuivre est contenue dans un cylindre en grosse toile, recouverte de trois à quatre doubles de papier.

Le plomb se recouvre, comme le fer de la pile de Grove, d'une couche de cuivre, et fonctionne dès lors comme une électrode en cuivre.

Pile de Trouvé (1884). — Chaque couple de cette pile se compose d'un disque de zinc et d'un disque de cuivre entre lesquels se trouvent plusieurs disques en papier buvard imbibés, la moitié par une solution de

sulfate de zinc, et l'autre moitié par une solution de sulfate de cuivre, fig. 67.

Fig. 67. — Pile humide de Trouvé.

Lorsqu'on n'a plus besoin de la pile, on sèche les disques en exposant l'élément à un courant d'air. Lorsqu'au contraire l'élément doit être mis en activité on le mouille avec de l'eau.

Il existe une autre forme de pile humide Trouvé plus simple : c'est celle représentée par la fig. 68.

Dans cette pile, chaque couple se compose simplement d'un tube de verre rempli de rondelles de papier buvard imprégnées comme il a été dit, et de deux disques, l'un de cuivre, l'autre de zinc, placés aux deux bouts de la colonne de papier. Le tube est fermé à chacune de ses extrémités par un bouchon de liège que traverse un fil de cuivre soudé à la rondelle correspondante.

Fig. 68

La fig. 69 représente une pile humide de 500 couples.

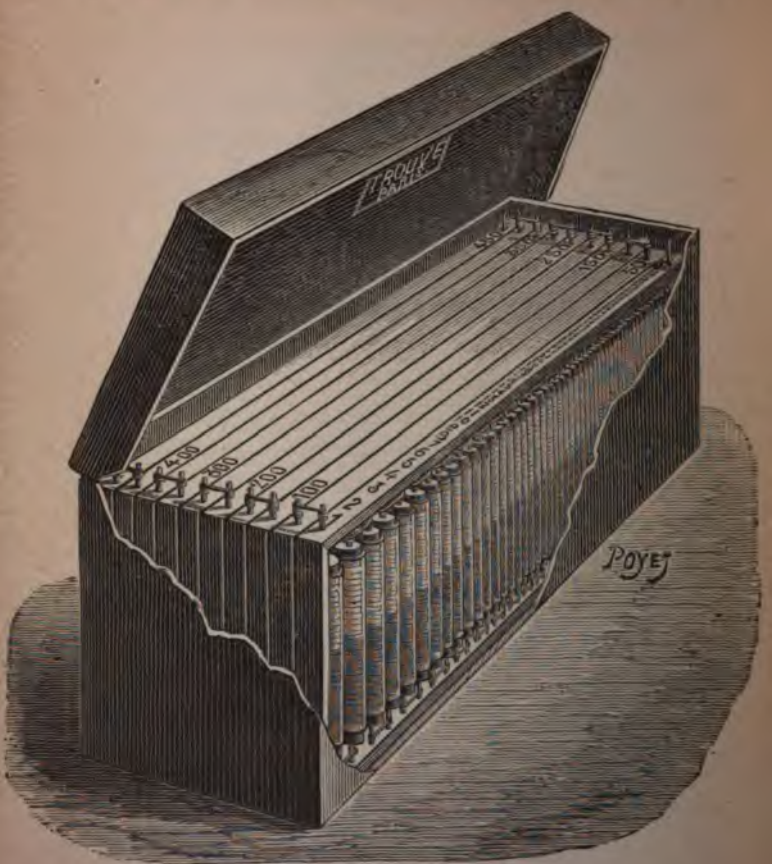


Fig. 69. — Pile de Trouvé.

Divers autres dispositifs de l'élément Daniell ont été imaginés par Hill, Lockwood, Baltimore, Siemens Halske, etc.

Dans la pile de Siemens et Halske, le diaphragme poreux est formé de pâte de papier comprimée.

Secchi, dans le but de rendre l'élément Daniell plus constant et plus durable, a placé une couche de sable dans l'espace compris entre le vase poreux et le vase extérieur. Après six mois de travail continu, il ne s'était produit aucune incrustation.

On a donné ainsi à la pile Daniell la forme d'une auge, telles sont : la pile Daniell, dite *auge modèle anglais*, composée de dix compartiments, et la pile Muirhead qui diffère peu de cette dernière.

Guérin (1884) est parvenu à rendre transportables les éléments Daniell, grâce à l'immobilisation préalable des liquides.

Il a obtenu ce résultat par l'emploi d'une dissolution faite à chaud d'agar-agar, sorte d'algue que l'on trouve dans les pays d'extrême Orient, et qui, en se refroidissant, forme une gelée solide et élastique.

Pile de Kohlfürst (1881). — Cette pile, par sa disposition, tient le milieu entre les piles du type Daniell, à vase poreux, et les piles à sable du type Minotto.

Elle diffère, en effet, de cette dernière en ce que le sable a été remplacé par une plaque d'argile poreuse.

Le liquide qui mouille le zinc est de l'eau pure ou une solution de sulfate de magnésium.

PILES DU TYPE DANIELL A SABLE

Pile de Minotto (1863). — Cuivre, solution saturée de sulfate de cuivre; couche de sable, zinc, solution de

sulfate de zinc ou eau pure. Le zinc, qui a la forme d'un disque, est posé à plat sur la couche de sable.

D'Arsonval a remplacé dans cet élément le sable par du noir animal, lequel aurait pour but de retenir le sel de cuivre et d'empêcher, par conséquent, qu'il ne se dépose du cuivre sur l'électrode en zinc.

Coronat a substitué la sciure de bois au sable de l'élément Minotto.

Pile de Jacobini (1863). — Vase en terre au fond duquel se trouve une couche de sable sur laquelle repose un cylindre de zinc identique à ceux de l'élément Bunsen; au milieu de ce cylindre on introduit un tube en cuivre sans fond qui pénètre dans la couche de sable, puis on remplit ce tube de cristaux de sulfate de cuivre.

Pour faire fonctionner la pile, on y verse de l'eau pure.

Diverses autres modifications ont été apportées à l'élément Minotto par Secchi, Calla, Candido, etc.

PILES DU TYPE DANIELL SANS DIAPHRAGMES

Pile de Meidinger (1859) (1). — Zinc, solution de sulfate de magnésium; solution saturée de sulfate de cuivre, cuivre.

Le zinc est placé en haut et le cuivre occupe le fond du vase. La séparation des deux liquides s'opère par la différence de densité.

(1) Suivant Du Moncel, la première idée de l'élément Daniell sans diaphragme appartient à Gauthier de Claubry.

Pour atténuer la précipitation du cuivre sur le zinc, J. Moser a imaginé de suspendre au-dessous du cylindre de zinc de cet élément une bande de même métal de quelques centimètres de longueur. Dans ces conditions, le cuivre du sulfate dissous se trouve arrêté à la hauteur de cette bande et ne peut plus atteindre le cylindre et y produire des effets de polarisation. Il existe encore un élément Meidinger, à ballon, sans vase poreux, qui est employé surtout en Russie pour la télégraphie, et aux mines de Mansfeld, à Eisleben, pour le dosage électrolytique du cuivre.

Pile de Callaud (1861). — Zinc, solution de sulfate de zinc; solution de sulfate de cuivre, cuivre.

Le zinc est placé en haut et le cuivre occupe le fond du vase, comme le montre la fig. 70.

Fig. 70. — Pile Callaud.

a, Solution de sulfate de cuivre. — *b*, eau Z, zinc — K, lame de cuivre.

Pile de Trouvé-Callaud. — Au fond du vase de verre (fig. 71) plonge un fil de cuivre enroulé en spirale plate qui se relève verticalement au milieu du vase; cette partie verticale est protégée par un petit tube de verre. Le zinc est circulaire et maintenu par des rabattements du métal à la partie supérieure du vase, dans lequel il ne s'enfonce que de quelques centimètres. Sur la spirale plate

on dépose des cristaux de sulfate de cuivre, sur lesquels on verse une couche d'eau.

FIG. 71. — Pile de Trouvé-Callaud de quatre éléments.

Pile de Vérité (1863). — Vase en verre rempli d'eau pure contenant un cylindre de zinc au milieu duquel est placé un vase en cuivre dont le diamètre et la hauteur sont moindres que celui du vase extérieur. Ce vase en cuivre est rempli de cristaux de sulfate de cuivre. Dans ces cristaux plonge le col d'un ballon contenant également des cristaux de sulfate de cuivre.

Diverses autres modifications ont été apportées à l'élément Daniell, sans diaphragme, par Normann, Ubicini, Krüger, Lockwood, etc.

Pile de Thomson. — Dans cette pile, la solution de sulfate de zinc est *au-dessous*, et celle du sulfate de cuivre en haut ; on se sert pour cela des solutions saturées de ces deux sulfates (SO^4Zn D = 1,44 et SO^4Cu D = 1,18).

Cardarelli (1883) a imaginé aussi une pile qui repose sur le même principe que l'élément Thomson.

CORROSION DU CUIVRE DANS LES ÉLÉMENTS DANIELL SANS DIAPHRAGMES.

On avait toujours pensé que la corrosion du cuivre dans ces éléments était due à l'action de l'oxygène dissous dans l'eau.

D'après les recherches de A. Candeli et R. Velani (1883), la cause de la corrosion du cuivre serait la suivante.

Le cuivre, plongeant d'un côté dans l'eau et de l'autre dans la solution de sulfate de cuivre, forme un élément à circuit fermé. Le cuivre est à la fois le métal actif et inactif de cet élément ; il est actif du côté de l'eau qu'il décompose, et inactif du côté du sulfate. L'hydrogène, dégagé par suite de la décomposition de l'eau, agit sur le sulfate de cuivre, et, y prenant la place du cuivre, forme de l'acide sulfurique, qui, à son tour attaquant l'oxyde de cuivre, reproduit le sulfate.

La réaction est exprimée par les équations suivantes :

1° $H^2O + Cu = CuO + H^2$;

2° $H^2 + SO^4Cu = Cu + SO^4H^2$;

3° $SO^4H^2 + CuO = SO^4Cu + H^2O$.

Pour éviter cette corrosion, il est utile de recouvrir de gutta-percha la tige de cuivre qui traverse les deux liquides.

Pile de Pollak (1886). — L'élément consiste en un vase de verre contenant, à la partie inférieure, un cylindre de zinc et à sa partie supérieure un cylindre en charbon dont la section est presque aussi grande que

celle du vase de verre. Le cylindre en charbon est garni d'un dépôt de cuivre électrolytique à sa partie inférieure. Le liquide consiste en une solution de chlorure d'ammonium. E = 0,932 volt.

Réaction chimique. Par l'action combinée du cuivre, du charbon et de l'oxygène de l'air, il se forme du chlorure de cuivre, lequel est réduit par l'hydrogène provenant de la décomposition du chlorure d'ammonium par le zinc ; mais le cuivre qui résulte de cette réduction, se trouvant dans les mêmes conditions que précédemment, est transformé de nouveau en chlorure et ainsi de suite.

Pile de Callaud au chlorure cuivrique. — Si l'on remplace, dans l'élément Callaud, le sulfate de cuivre par du chlorure cuivrique, la f. é-m. baisse d'un dixième, mais la résistance augmente de beaucoup (Cailleret, 1877).

Réaction chimique. Une partie du chlore du chlorure cuivrique s'unit au zinc ; il se forme du chlorure de zinc et du chlorure cuivreux

$$2\,Cl^2Cu + Zn = Cl^2Zn + Cl^2Cu^2.$$

La décomposition de l'eau, sous l'influence du courant, produit en même temps de l'oxyde de zinc qui, en présence des chlorures de zinc et de cuivre, produit des oxychlorures de zinc et de cuivre. Enfin, l'hydrogène provenant de cette décomposition réduit les sels insolubles.

Suivant Lourme (1878) le chlorure cuivrique, surtout en solution concentrée, attaque le cuivre pour donner naissance à du chlorure cuivreux ; mais, lorsque le

circuit est fermé, le chlorure cuivreux ne se forme pas et l'on obtient un dépôt de cuivre sur la cathode.

Il se forme du chlorure de zinc, et sur le zinc il se dépose un léger précipité qui paraît être un mélange à proportions variables de Cu^2O et CuO.

Quand le circuit est ouvert, le chlorure cuivrique attaque l'électrode en cuivre et forme du chlorure cuivreux, lequel disparaît de nouveau lorsqu'on ferme le circuit.

Pile de Peclet (1839). — Cette pile est composée d'un vase de cuivre rempli d'une solution de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une lame de zinc renfermée dans un sac de forte toile.

PILES DIVERSES

Pile de Mauri (1881). — Zinc, eau salée additionnée de 1 à 2 % de bichromate de potassium; vase poreux, au fond duquel se trouve une couche de fleur de soufre, solution de sulfate de cuivre contenant des cristaux de ce sel.

Lame de plomb, recouverte d'une couche de sulfure obtenue par immersion de la lame dans une solution de sulfure de potassium. E = 1,15 volt (circuit ouvert). E = 1,05 volt (circuit fermé).

D'après Mauri, dans ce couple il ne se formerait pas de dépôt de cuivre ni sur le vase poreux, ni sur le zinc, lequel ne serait attaqué qu'en circuit fermé seulement.

Pile de Frascara (1854). — Vase en fonte de fer rempli d'eau additionnée d'acide sulfurique ou azo-

tique ; diaphragme en papier *xyloïdé* (1), ammoniaque, charbon.

Pile de E. Case (1886). — Cette pile, ainsi que le montre la fig. 72, se compose de deux plaques de charbon G G, dont l'une (2), qui occupe le fond du vase A, est couverte d'étain en poudre, et l'autre, qui occupe la partie supérieure du même vase, est entourée d'une enveloppe faite en matière poreuse non conductrice H.

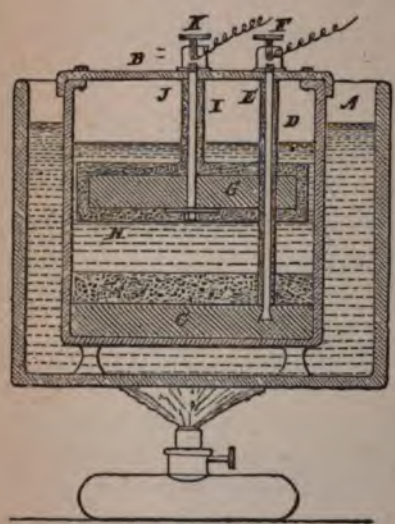


Fig. 72. — Pile de E. Case.

Une tige conductrice D, recouverte d'une substance isolante E, communique avec le charbon inférieur, traverse le couvercle, et se termine par une borne F, à laquelle on attache un des fils du circuit. Une deuxième tige conductrice, également isolée, I, est reliée au charbon supérieur et munie d'une borne K à laquelle aboutit l'autre fil du circuit.

(1) Papier préparé à l'acide azotique, ayant par conséquent les mêmes propriétés que le coton-poudre et, comme celui-ci, pouvant résister à l'action des acides.

(2) Cette plaque de charbon n'est pas par elle-même une électrode, mais elle sert simplement de conducteur.

Le vase A contient une solution de chlorure chromique Cr^2Cl^6 (1).

A la température ordinaire on n'obtient aucun signe sensible d'électricité; mais, dès qu'on chauffe le vase A (2), il se manifeste un courant.

Réactions chimiques. Par l'action de la chaleur, le chlorure chromique se décompose, en présence de l'étain, en chlore et chlorure chromeux. Le chlore se combine ensuite avec l'étain et forme du chlorure stanneux ; par suite de cette réaction, il s'établit un courant électrique à travers le liquide, entre l'étain qui forme l'une des électrodes et la plaque de charbon supérieure qui forme l'autre.

Comme le récipient est constamment chauffé, il y a production continue de courant, jusqu'à ce que tout l'étain soit transformé en protochlorure. La pile est alors épuisée, et il faut cesser de chauffer. Au fur et à mesure que le liquide se refroidit, le protochlorure d'étain et le protochlorure de chrome réagissent l'un sur l'autre.

Le protochlorure d'étain est décomposé et il se forme du chlorure de chrome avec dépôt d'étain.

Entraîné par son poids, cet étain tombe sur la plaque de charbon qui occupe le fond du vase, et, au moment où le liquide est revenu à la température normale, les conditions de l'appareil sont les mêmes qu'à l'origine,

(1) On obtient ce chlorure en chauffant, avec précaution, un mélange d'acide chromique, d'acide chlorhydrique et d'alcool.

(2) Ce vase est chauffé au bain-marie, à la température de l'ébullition de l'eau.

de sorte qu'il suffit de chauffer de nouveau pour produire un courant (1).

PILES A DÉPOLARISANT SOLIDE

(PEROXYDE DE PLOMB PbO^2)

En 1843, Wheatstone fit voir qu'en recouvrant le métal positif d'une pile avec une couche de peroxyde de plomb ou de peroxyde de manganèse, on augmentait beaucoup la force électromotrice de la pile.

A la même époque, De la Rive arrivait aux mêmes résultats.

Pile de De la Rive (1843). — Zinc^{Hg}, acide sulfurique étendu; vase poreux, peroxyde de plomb, platine. E = 2,4 volts.

Après 30 minutes de fermeture, E = 2,16 volts.

Avec une électrode négative en fer, E = 1,73 volt.

Réactions chimiques. $Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2$.

$$H^2 + PbO^2 = PbO + H^2O.$$

$$PbO + SO^4H^2 = SO^4Pb + H^2O.$$

D'après De la Rive, un seul couple à peroxyde de plomb décompose l'eau plus énergiquement qu'un couple de Grove de mêmes dimensions. Cet avantage ne se maintient pas si l'on emploie plusieurs éléments à per-

(1) Il est à remarquer que la réaction chimique sur laquelle est basé la pile de Case a été observée par H. Lœwel en 1845.

oxyde de plomb ; 2 éléments donnent déjà un effet moins puissant que 2 éléments de Grove. Mais, si l'on accouple 1 élément de Grove et 1 à peroxyde de plomb, on obtient des effets plus énergiques qu'avec 2 couples au peroxyde, et même qu'avec 2 éléments de Grove. Cela s'explique par la grande résistance de l'élément au peroxyde, résistance due en grande partie à la présence du sulfate de plomb.

Pile de E. O'Keenan (1883). — Zinc-charbon entouré de peroxyde de plomb, acide sulfurique étendu. E = 2,2 volts.

On mélange d'abord le peroxyde de plomb avec du collodion et l'on recouvre ensuite de cette pâte l'électrode de charbon.

Pile de Joule. — Zinc^{Hg}, solution de potasse ; vase poreux, acide sulfurique étendu, plomb recouvert de peroxyde par voie galvanique. E = 2,544 volts.

Pile de L. Roberts (1886). — Zinc^{Hg}-charbon entouré d'un aggloméré de peroxyde de plomb (fig. 73 et 74), solution de chlorure de sodium additionnée d'une petite quantité de bichromate de sodium. E = 1,8.

On obtient cet aggloméré en ajoutant du minium à du permanganate de potassium en poudre et de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour former une pâte semi-liquide. Par l'action combinée du permanganate et de l'acide, le minium Pb^2O^3 est transformé en peroxyde PbO^2. La pâte est alors introduite dans un moule contenant une électrode en charbon, et, lorsqu'elle a fait prise, ce qui a lieu généralement au bout de quelques minutes, on la retire du moule et on la sèche à la

température ordinaire. On obtient ainsi une masse aussi dense que le charbon. Le bichromate est ajouté au li-

Fig. 73.
Pile Roberts.

Fig. 74.
Electrode positive.

quide excitateur dans le but d'empêcher que le chlorure de plomb qui est contenu dans l'aggloméré ne se dissolve et ne forme des dépôts de plomb sur le zinc. Le bichromate de sodium transforme en effet le chlorure de plomb, composé peu soluble, en chromate de plomb complètement insoluble.

Pile de D. Tommasi et Radiguet (Voir : *Piles à électrodes identiques*).

DÉPOLARISANT : PEROXYDE DE MANGANÈSE MnO^2.

Pile de Leclanché (1868). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium ; vase poreux, peroxyde de manganèse (1), charbon (fig. 75).
E = 1,48 volt.

Liquide excitateur. D'après Leclanché, la solution de chlorure d'ammonium doit être concentrée parce que les oxychlorures de zinc qui s'y forment se dissolvent plus facilement que dans une solution étendue.

FIG. 75. — Pile Leclanché, modèle ordinaire.

En pratique, 100 g. de chlorure d'ammonium correspondent à 50 g. de zinc dissous dans l'élément et à 100 g. de peroxyde de manganèse.

(1) L'emploi du peroxyde de manganèse comme dépolarisant a été proposé dès 1843 par De la Rive. Mais c'est Georges Leclanché qui a su appliquer le premier ce dépolarisant avec une solution excitatrice de chlorure d'ammonium et créer ainsi un élément que la pratique a consacré.

Chlorure d'ammonium — Le sel du commerce renferme souvent des quantités relativement fortes de sulfate de sodium (5 à 7 pour cent), ainsi que des traces de fer. Or, on a constaté par des essais comparatifs entre deux zincs, l'un plongé dans une solution de chlorure d'ammonium du commerce, et l'autre dans une solution de même sel pur, une grande différence dans la durée de la pile.

Divers sels. — Si l'on remplace dans cet élément le chlorure d'ammonium par du sulfate, il se produit des sulfates doubles de zinc et d'ammonium, lesquels sont si peu solubles qu'au bout de quelques heures de travail de la pile le zinc se trouve entièrement recouvert d'un dépôt cristallin dont la résistance atteint plusieurs ohms.

L'azotate d'ammonium possède à peu près les mêmes inconvénients, quoiqu'à un degré moindre.

Leclanché a essayé de remplacer le chlorure d'ammonium par le chlorure de potassium ou de sodium, mais les résultats auxquels il est arrivé ont été très peu satisfaisants, par la raison que la combustion de l'hydrogène n'avait pas lieu, ou du moins, si elle avait lieu, était excessivement faible.

« Cette grande différence, dit Leclanché, de combustibilité entre AzH^4 (ammonium) et l'hydrogène libre (provenant de la décomposition de l'eau par le métal alcalin) en présence du peroxyde de manganèse, est si réelle qu'en mettant du peroxyde de manganèse en présence d'un amalgame de sodium et de l'eau, on n'a jamais pu observer la formation de traces appréciables de sesquioxyde ou d'oxydes inférieurs du manganèse, tandis qu'en substituant un amalgame d'ammonium à l'amal-

game de sodium, il y a toujours une réduction manifeste du peroxyde de manganèse. »

Peroxyde de manganèse. — Ce corps doit être très pur et bon conducteur de l'électricité; le meilleur est celui qui est connu dans le commerce sous le nom de *manganèse aiguillé* (pyrolusite).

Le peroxyde de manganèse s'emploie toujours mélangé à des petits fragments de charbon des cornues ou de coke.

RÉACTIONS CHIMIQUES DE LA PILE LECLANCHÉ

Le zinc se combine avec le chlore du chlorure d'ammonium et forme du chlorure de zinc; de l'ammoniaque est mise en liberté; l'hydrogène dégagé s'empare d'une partie de l'oxygène du peroxyde de manganèse pour former de l'eau et transforme le peroxyde de manganèse en sesquioxyde :

$$2\,ClAzH^4 + 2\,MnO^2 + Zn = Cl^2Zn + 2\,AzH^3 + H^2O + Mn^2O^3.$$

Par des réactions secondaires il se forme de l'oxychlorure de zinc, du chlorure double de zinc et d'ammonium, de l'azotate d'ammonium et différents gaz.

Nous allons examiner successivement le mode de formation de ces divers produits.

Oxychlorure de zinc. — On a signalé la présence de plusieurs oxychlorures, parmi lesquels deux seulement auraient une composition bien définie, à savoir : $Cl^2Zn(ZnO)^3$, 4 aq. et $Cl^2Zn(ZnO)^6$, 10 aq., solubles tous les deux dans une solution saturée de chlorure d'ammonium, mais insolubles dans l'eau pure.

Ces deux oxychlorures prennent, sans doute, naissance d'après les équations suivantes :

$$4\,Cl^2Zn + 6\,AzH^3 + 7\,H^2O = Cl^2Zn\,(ZnO)^3, 4\,H^2O + 6\,ClAzH^4$$

$$7\,Cl^2Zn + 12\,AzH^3 + 16\,H^2O = Cl^2Zn\,(ZnO)^6, 10\,H^2O + 12\,ClAzH^4.$$

Chlorure de zinc et d'ammonium. — Ce chlorure se forme en cristaux parfois très nets sur le zinc et sur le vase poreux de l'élément Leclanché. L'analyse de ces cristaux, faite par divers chimistes, a conduit à leur assigner les formules suivantes :

$3\,Cl^2Zn, 8\,AzH^3, 4\,H^2O$ (Ferray).

$Zn\,(OH)^2, ClAzH^4$ (Davis).

$Zn\,(AzH^3Cl)^2$ (Divers).

Azotate d'ammonium. — Suivant D. G. Fitzgerald (1877), il se formerait dans l'élément Leclanché des quantités considérables d'azotate d'ammonium, qui prendrait naissance d'après l'équation :

$$4\,AzH^3 + 16\,MnO^2 = 2\,AzO^3AzH^4 + 8\,Mn^2O^3 + 2\,H^2O.$$

Composition du gaz. — L'analyse du gaz dégagé dans l'élément Leclanché a donné les résultats suivants :

Au début de l'action :

Hydrogène	0,5 volume
Azote et acide carbonique	0,5

Après une fermeture prolongée du circuit : hydrogène pur (Ferray, 1875).

RECHERCHES DE ED. DIVERS (1883) SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI SE PRODUISENT DANS LA PILE LECLANCHÉ

I. — *Action du zinc sur le chlorure d'ammonium.*

A froid, l'action est très faible ; il se dégage un peu d'hydrogène, la solution devient alcaline et on observe la formation d'ammoniaque et du composé $Zn(AzH^3Cl)^2$. Ce composé est dissous dans le chlorure d'ammonium. En chauffant, il se dégage de l'ammoniaque. Le composé $Zn(AzH^3Cl)^2$ se détruit en donnant du chlorure de zinc. Le composé de zinc et de chlorure d'ammonium est décomposé partiellement par l'eau et fournit un corps insoluble ayant la composition $OH\text{-}Zn\text{-}AzH^3Cl$.

II. — *Action du chlorure d'ammonium sur les oxydes de manganèse.*

Du bioxyde de manganèse pur, mis en digestion avec une solution de chlorure d'ammonium, ne donne lieu à aucune réaction. Le protoxyde est attaqué légèrement à froid, plus fortement à chaud ; il se dégage de l'ammoniaque, et du manganèse entre en solution. Les oxydes intermédiaires sont également attaqués. Le composé $Zn(AzH^3Cl)^2$, dissous dans AzH^4Cl, agit graduellement sur $Mn^2O^4H^2$ pour donner du chlorure d'ammonium et le corps ZnO^4Mn^2.

III. — *Action du chlorure d'ammonium sur le zinc et le bioxyde de manganèse.*

Quand on fait agir le chlorure d'ammonium sur le zinc

et le bioxyde de manganèse en même temps, il se dégage de l'hydrogène, de l'ammoniaque, et la solution se charge de zinc et de manganèse; le liquide dépose une substance brune au contact de l'air. On constate également que le bioxyde se recouvre d'un composé de zinc et de manganèse, soluble dans le chlorure d'ammonium.

Théorie de la pile.

Il y a d'abord l'action primaire qui, par l'action de Mn^2O^4 (1) sur AzH^4Cl et Zn, donne $Mn^2O^4H^2$, Zn $(AzH^3Cl)^2$, puis une action secondaire qui polarise la pile; Mn^2O^4, Zn et Zn $(AzH^3Cl)^2$ réagissant, fournissent le composé Mn^2O^4Zn. Dans une autre action secondaire, qui dépolarise la pile, ce composé Mn^2O^4Zn est détruit par le chlorure d'ammonium; il y a dégagement d'ammoniaque et formation de MnO^2, $MnCl^2$ et Zn $(AzH^3Cl)^2$.

FORCE DE POLARISATION DE LA PILE LECLANCHÉ, SUIVANT QUE LE CHARBON EST EN POUDRE FINE OU EN POUDRE GROSSIÈRE

	Temps	Poudre fine	Poudre grossière
Force de polarisation après	15 minutes.	0,324 volt	0,088 volt
— —	30	0,486	0,097
— —	45	0,540	0,118
— —	60	0,550	0,127

(1) Divers représente le peroxyde de manganèse par la formule Mn^2O^4 (Voir : *Chemical News*, tome 46).

TRAVAIL ÉLECTRIQUE ANNUEL
CORRESPONDANT A UN DÉPOT DE CUIVRE DANS UN VOLTAMÈTRE
A SULFATE DE CUIVRE

	R.	T
Petit modèle, vase poreux, 6 cm. de diam. et 11 de haut.....	9 à 10 ohms.	40 g. de cuivre.
Moyen modèle, 6 cm. de diam. et 15 de haut.....	5 à 6 —	60 à 70 —
Grand modèle (élément disque), 8 cm. de diam. et 15 de haut.....	» 4 —	100 à 125 —

TABLEAU COMPARATIF ENTRE LA POLARISATION
DE L'ÉLÉMENT LECLANCHÉ ET L'ÉLÉMENT DE CLARK ET MUIRHEAD

Résistance du circuit.	Temps.	Perte de la force électromotrice due à la polarisation	
		Élément Leclanché (1)	Élément Clark et Muirhead (2)
100 ohms	1 minute	1,5 pour cent	1 pour cent
—	5	5	2
—	10	10	4

Si l'expérience continue, l'élément Leclanché continue à baisser, tandis que l'élément platiné reste constant.

Maiche a proposé, il y a quelque temps, de régénérer la pile Leclanché, en soumettant l'élément épuisé à un courant contraire fourni par une dynamo. L'électrolyse des sels de zinc formés ramène le sesquioxyde de manganèse à l'état de peroxyde, tandis que du zinc se précipite sur le cylindre de zinc.

(1) Sur une résistance de 70 homs un élément sec Leclanché-Barbier (voir page 275), du plus petit modèle, débitant 20 milliampères au début, donnait encore 19,5 au bout d'une heure : la polarisation n'était donc que de 2,5 °/₀ pour la nouvelle pile.

(2) Voir page 277.

MODIFICATIONS DE L'ÉLÉMENT LECLANCHÉ

Leclanché a remplacé, dans son élément, le vase poreux contenant le bioxyde de manganèse par un aggloméré ayant la composition suivante :

Bioxyde de manganèse	40 parties
Charbon de cornue	55
Résine gomme-laque	5

On fait, avec ces substances, une pâte bien homogène, que l'on comprime ensuite à 300 atmosphères, à la température de 100°. On obtient ainsi des plaques dépolarisatrices mobiles qui, accolées à une lame de charbon servant de collecteur, forment le pôle positif de la *pile dite Agglomérée* à plaques mobiles (fig. 76).

Fig. 76. — Pile de Leclanché.

Dans un modèle plus récent on a supprimé le char-

bon collecteur, et l'on a donné à l'aggloméré la forme d'un cylindre creux au centre duquel on a placé le bâton de zinc.

Fig. 77.

La fig. 77 représente le modèle courant du nouvel élément à *aggloméré cylindrique, système Leclanché-Barbier.*

La fig. 78 représente un autre modèle de l'élément Leclanché-Barbier à grande surface, zinc circulaire et zinc central. La fig. 79 montre le zinc avec son bouchon de bois et son petit tube isolant de caoutchouc.

Fig. 78.

Fig. 79.

Il existe une nouvelle disposition de la pile Leclanché imaginée par E. A. Wildt (1887).

L'élément consiste en un vase en terre ordinaire moulé dans lequel il y a trois saillies, une au centre du fond et une de chaque côté, près du rebord supérieur.

Ces saillies servent à maintenir une cloison courbe en verre, percée de trous coniques. Dans l'espace limité par cette cloison est placée une tige de charbon entourée de charbon concassé et de bioxyde de manganèse. La partie supérieure de chaque compartiment est fermée pour empêcher l'évaporation et pour maintenir la tige dans une position centrale.

NOUVEAUX AGGLOMÉRÉS POUR PILES LECLANCHÉ
(Bender et Francken, 1886)

Peroxyde de manganèse.....	40	parties
Graphite.....	44	
Goudron (brai).....	9	
Soufre	0,6	
Eau.....	0,4	

Ces substances sont réduites en poudre fine, mélangées, moulées dans des formes métalliques, puis comprimées, et finalement, après dessication, chauffées graduellement jusqu'à 350°.

Elément Leclanché à liquide immobilisé.— On est parvenu à rendre transportables les éléments Leclanché, grâce à l'immobilisation préalable des liquides. Desruelles a obtenu ce résultat en remplaçant la solution de chlorure d'ammonium par des filaments d'amiante ou de laine de verre préalablement trempés dans cette même solution, et Guérin en employant une dissolution faite à chaud d'agar-agar, sorte d'algue que l'on trouve dans les pays d'extrême Orient, et qui, en se refroidissant, devient une gelée solide et élastique.

Pile sèche de Leclanché-Barbier (1). — Les avantages de cette nouvelle pile (fig. 80) sur les éléments précédents du même type (figures 76, 77 et 78) seraient, d'après les inventeurs, les suivants :

1° Elle est livrée prête à fonctionner sans aucune manipulation ;

2° L'absence de liquide la rend applicable à des services pour lesquels l'usage des piles ordinaires serait impossible ou au moins difficile, malpropre et coûteux ;

3° Entretien nul jusqu'à épuisement et durée égale ;

4° Elle peut fonctionner dans toutes les positions.

Fig. 80.— Pile Leclanché-Barbier.

(1) Cette pile renferme une substance que les inventeurs n'indiquent pas, laquelle est destinée à absorber la solution de chlorure d'ammonium.

COURBES COMPARATIVES DE DÉCHARGE DE DIVERS ÉLÉMENTS AU PEROXYDE DE MANGANÈSE

Travail continu sur une résistance fixe de 10 ohms

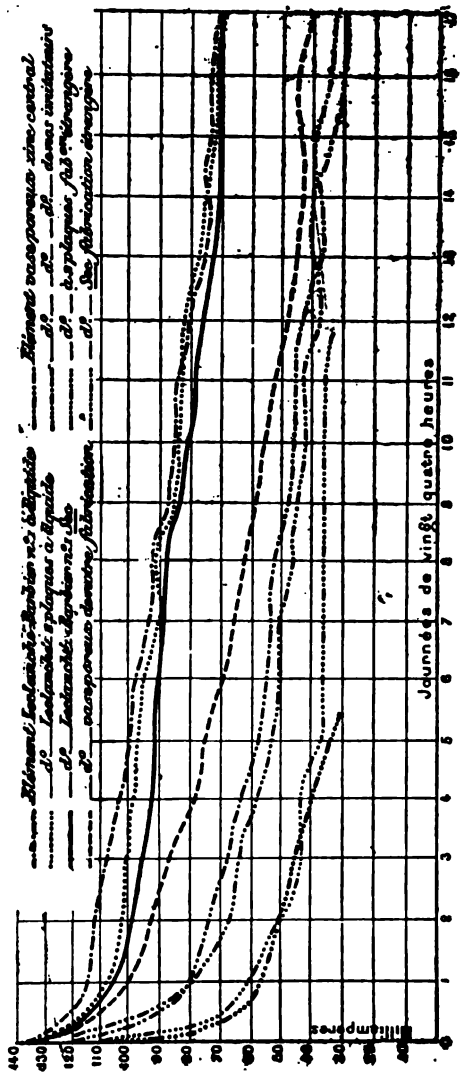


Fig. — 81

Pile de Tyer. — Vase en verre, partagé verticalement en deux compartiments par une plaque de porcelaine percée de trous. Dans l'un des compartiments se trouve le zinc, et dans l'autre un charbon entouré d'un mélange de peroxyde de manganèse et de charbon concassé. On remplit l'élément avec une solution de chlorure d'ammonium.

Pile de Clark et Muirhead (1876). — Zinc contenu dans un vase de porcelaine percé de trous, entouré de charbon concassé, préalablement platiné, et de peroxyde de manganèse, charbon platiné, solution de chlorure d'ammonium.

Pile de Howell (1879). — Cette pile se compose d'un vase extérieur en grès dans lequel se trouve placé un autre vase de même nature, mais percé latéralement de trous. Au dedans de ce dernier vase est introduit un vase poreux contenant un zinc et une solution de sulfate d'ammonium, dans laquelle sont versées quelques gouttes de mercure. Un mélange de peroxyde de manganèse et de charbon concassé remplit, avec l'électrode de charbon, l'espace compris entre le vase extérieur et le vase troué. On mouille ce mélange avec de l'acide sulfurique étendu, additionné d'une petite quantité de sulfate de manganèse. E = 1,6 volt.

Pile de Leuchs. — Zinc, solution de potasse caustique à 15 %; vase poreux, bioxyde de manganèse, charbon. E = 1,9 volt.

Pile de Gaiffe n° 1 (1875). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux contenant un char-

bon autour duquel on a disposé des couches superposées et alternées de bioxyde de manganèse et de charbon en grains, comme le montre la fig. 82.

E = 1,45 volt.

Pile de Gaiffe n° 2 (1878). — Zinc, solution de chlorure de zinc; cylindre creux de charbon (fig. 83) servant

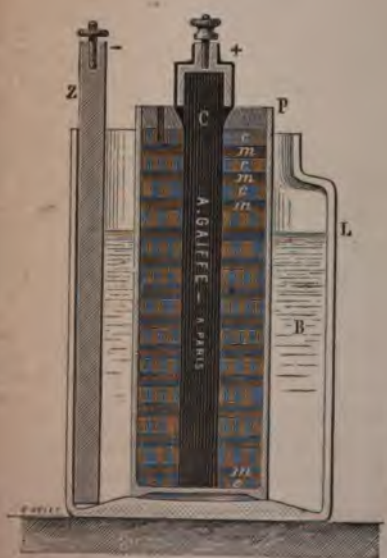


Fig. 82. — Pile Gaiffe.

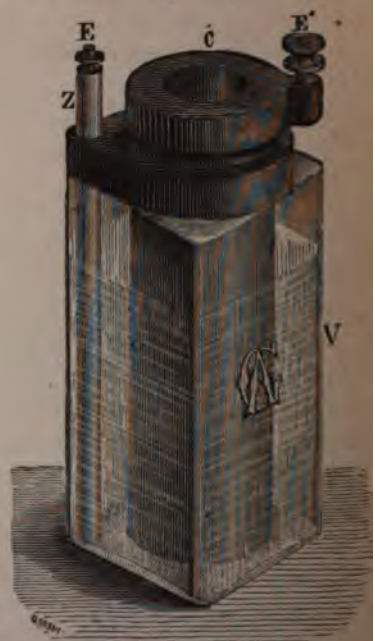


Fig. 83. — Pile Gaiffe.

à la fois de vase poreux et d'élément collecteur, et dans lequel se placent par couches superposées les grains de bioxyde de manganèse et de charbon.

Pile de Payerne (1853). — Zinc, eau acidulée; vase

poreux, mélange de peroxyde de manganèse et acide sulfurique.

D'après Payerne, ce mélange, qui ne dégage pas d'oxygène à la température ordinaire, absorberait très facilement l'hydrogène provenant de l'action du zinc sur l'eau acidulée.

Suivant Le Roux, pour que le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique devienne efficace, il faut le chauffer entre 70° et 80°.

DÉPOLARISANT : OXYDE DE CUIVRE

Pile de Denys (1870). — Zinc^{Hg}, eau ordinaire, salée ou acidulée; vase poreux, acide sulfurique étendu et oxyde cuivrique, cuivre.

Cette pile a été proposée pour remplacer l'élément Daniell, sur lequel elle aurait, suivant Denys, les avantages suivants.

Il n'y aurait que très peu de sulfate de cuivre de formé à la fois, il n'y aurait pas de réduction directe en dehors de celle qui résulterait de l'action du courant.

FIG. 84. — Pile de Lalande et Chaperon.

A, boîte en tôle servant à contenir la potasse solide pendant le transport, et l'oxyde de cuivre lorsque la pile est montée. — B, oxyde de cuivre. — C, fil de cuivre recouvert d'un tube de caoutchouc isolant et rivé sur la boîte A. Ce fil traverse le couvercle pour former le pôle positif. — D, spirale de zinc amalgamé (supportée par une lame de laiton). — E, couvercle mobile. — F, borne du pôle négatif. — V, vase en verre.

Il ne se formerait pas de cuivre réduit dans les pores du vase poreux et la surface du zinc resterait beaucoup plus nette.

Pile de F. De Lalande et G. Chaperon (1881). — Zinc^{Hg}-cuivre ou fer, entouré d'oxyde cuivrique, solution de potasse caustique (1) à 30 ou 40 pour cent. E = 0,98 volt. Grand débit. R = 0,25 ohm (2).

Le zinc occupe la partie supérieure de l'élément.

L'oxyde cuivrique est contenu dans un récipient en

Fig. 85. — Élément hermétique à grande surface.
Disposition analogue à celle qui vient d'être décrite. — G, couvercle d'ébonite supportant le zinc D, formé par une longue lame enroulée en spirale, fixée à une lame de laiton amalgamé K.

(1) La potasse est préférable à la soude, parce qu'elle ne donne pas naissance à des sels grimpants.

(2) Pour des surfaces polaires d'un décimètre carré, espacées de 5 centimètres l'une de l'autre.

cuivre ou en fer, qui occupe la partie inférieure de l'élément et qui sert en même temps d'électrode positive (fig. 84).

Dans certains modèles le vase extérieur au lieu d'être en verre est en fer et sert par conséquent d'électrode positive (fig. 85 et fig. 86).

De Lalande et Chaperon ont également construit un élément à auge, représenté par la fig. 87.

Pour empêcher la carbonatation de la potasse, on recouvre les éléments à auges d'une couche d'huile lourde de pétrole.

L'élément Lalande-Chaperon présente l'avantage de ne consommer les produits qu'il contient qu'en proportion de son travail. Le zinc^{Hg} et l'oxyde cuivrique ne sont, en effet, nullement attaqués par la solution alcaline.

Fig. 86. — Élément hermétique en fonte. — V, vase en fonte mince, ayant la forme d'un obus et constituant le pôle positif. — AC, conducteur pour les jonctions. — B, oxyde de cuivre. — D, zinc amalgamé fixé à la tige de laiton amalgamé K. — G, bouchon de caoutchouc portant le zinc et la soupape H.

Réactions chimiques. Quand les pôles sont réunis, l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur le zinc et produit de l'oxyde de zinc qui se combine à la potasse pour former un zincate alcalin, pendant que

l'hydrogène réduit l'oxyde cuivrique à l'état métallique.

Fig. 87. — Élément à auge.

A, auge en tôle de fer formant le pôle positif — B, couche d'oxyde de cuivre recouvrant le fond de l'auge.— C, Borne se fixant contre la plaque de cuivre portée par l'auge.— D, Plaque de zinc amalgamé, fixée a une lame de laiton amalgamé. L, support isolateur de la plaque de zinc. — M, borne du pôle négatif.

On a donc :

$$1^\circ \quad Zn + 2\,H^2O = Zn(OH)^2 + H^2;$$

$$2^\circ \quad \begin{cases} Zn(OH)^2 + 2\,KHO = Zn(OK)^2 + 2\,H^2O; \\ H^2 + CuO = H^2O + Cu. \end{cases}$$

Réaction thermique. L'oxydation du zinc dégage 83,6 cal. La combinaison de cet oxyde avec la potasse dégage environ 8 cal. D'autre part, la décomposition de l'oxyde cuivrique absorbe 40,4 cal. On a donc, pour la chaleur dégagée dans cet élément,

$$C = (83{,}6\,\text{cal.} + 8\,\text{cal.}) - 40{,}4\,\text{cal.} = 51{,}2\,\text{cal.}$$

En appliquant la formule $E = \frac{C}{46.3}$ ou $E = 0{,}0431 \times C$ (Voir : *Calcul de la f. é-m. des piles*, pages 70 à 83), on trouve une valeur sensiblement égale à 1,10 volt.

La f. é-m., mesurée directement, est, on le voit, un peu plus faible que celle indiquée par la théorie. Cela doit tenir probablement à ce que la chaleur de dissolution de l'oxyde de zinc dans la potasse n'a pas été me-

surée directement, mais déduite de considérations théoriques.

Régénération de l'élément. — En traitant la pile épuisée comme un accumulateur, c'est-à-dire en y faisant passer un courant inverse, on ramène les divers produits à leur état primitif; le cuivre absorbe intégralement l'oxygène, et l'alcali se régénère pendant que le zinc se dépose; mais l'état spongieux du zinc déposé oblige à le soumettre à une manipulation ou à le recevoir sur un support de mercure.

DÉPOLARISANT : OXYDE DE PLOMB

Pile de Morgan (1881). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; litharge, plomb.

La litharge est placée au fond du vase et entoure la partie inférieure de l'électrode de plomb.

Réaction chimique. Formation de chlorure double d'ammonium et de zinc, dégagement de gaz ammoniac et réduction de l'oxyde de plomb à l'état métallique.

Pile de Gaiffe (1872). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; minium (Pb^3O^4), plomb. E = 0,5 à 0,6 volt.

Le minium occupe le fond du vase et entoure la partie inférieure de l'électrode de plomb.

Cet élément ne travaille qu'en circuit fermé.

DÉPOLARISANT : OXYDE FERRIQUE

Pile de Clamond (1874). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux contenant de l'oxyde ferrique (Fe^2O^3) obtenu par précipitation et des fragments de coke, le tout tassé autour d'une électrode en charbon.

Pile de Brémond (1884). — Dans un vase poreux on dispose un cylindre en charbon entouré d'un mélange d'oxyde ferrique et de charbon en poudre, et le tout est enveloppé d'un grillage serré en fil de fer. L'élément, ainsi constitué, est plongé dans une fosse d'aisance. Le grillage en fer est le pôle négatif.

Réaction chimique. Formation de sulfure de fer et réduction de l'oxyde ferrique (1).

DÉPOLARISANT : SULFATES DE MERCURE

Pile de Marié-Davy (1859). — Zinc, eau pure ou acidulée; vase poreux contenant une pâte épaisse de sulfate de mercure, au milieu de laquelle se trouve une électrode en charbon.

$E = 1,3$ à $1,5$ volt.

On prépare la pâte de sulfate de mercure en délayant dans l'eau ce sel préalablement bien pulvérisé.

On peut monter cet élément avec du sulfate mercurique (SO^4Hg), du sulfate mercureux (SO^4Hg^2), ou du turbith minéral (SO^4Hg^3) (2), sans que la f. é-m. varie d'une manière sensible. La fig. 88 représente une pile de deux éléments.

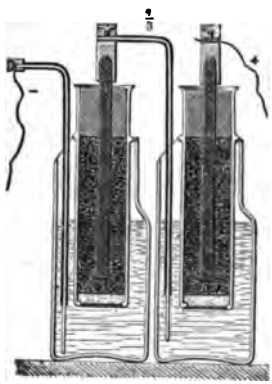


Fig. 88.
Pile de Marié-Davy, composée de deux éléments associés en tension (Ducretet).

(1) Réaction peu probable (D. T.).

(2) Le turbith minéral est ce composé jaune qui prend naissance

Sur les lignes télégraphiques, c'est le sulfate mercureux qui est employé exclusivement à cause de sa plus longue durée.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLÉMENT MARIE-DAVY
(SABINE)

Température	F. é-m.
21°	1,412 volt
21° (après 3 heures)	1,339
22° (après 24 heures)	1,412
100°	1,322

Pile de Menna Apparicio. — Vase en verre au fond duquel se trouve un disque de charbon entouré d'une pâte de sulfate mercurique. Sur cette pâte on verse une couche de sable fin sur laquelle on place un disque en zinc. On remplit l'élément avec de l'eau ordinaire.

Pile de Grenet (1863). — Zinc-charbon, sulfate mercureux. Le sulfate est placé au fond d'un récipient rempli d'eau pure.

Le charbon est enfoncé dans le sulfate mercureux.

Le zinc plonge dans l'eau sans toucher la couche de sulfate.

Pile de Grenet (1863). — Zinc-charbon, sulfate mercureux. Le sulfate est placé au fond d'un vase en

lorsqu'on délaye le sulfate mercurique dans l'eau, suivant l'équation:

$$3\,SO^4Hg + (n+2)\,H^2O = SO^4Hg^2 + 2\,SO^4H^2 + n\,H^2O.$$

Le sel basique (turbith minéral) se dépose en partie, et une autre portion demeure en dissolution dans la liqueur acide. Suivant Ditte, l'eau renfermant de l'acide sulfurique agit de la même manière tant que l'acide ne surpasse pas 82 g. au litre.

verre rempli d'eau pure. L'électrode de charbon est enfoncée dans le sulfate mercureux. Le zinc plonge dans l'eau sans toucher la couche de sulfate.

Pile de Gaugain. — Zinc-charbon, sulfate mercurique. Même disposition que dans l'élément Grenet.

Pile à renversement de Trouvé. — Cette pile, ainsi que le montre la fig. 89, est formée d'un zinc et d'un charbon renfermés dans un étui en ébonite fermant hermétiquement. Le zinc et le charbon n'occupent que la moitié supérieure de l'étui, l'autre moitié contient le liquide excitateur (1). Tant que l'étui censerve la position verticale, le couple zinc-charbon ne plonge pas dans le liquide et, par conséquent, il n'y a pas production d'électricité. Mais dès que l'étui est renversé, la réaction chimique qui engendre le courant a lieu, et la pile est prête à fonctionner.

Fig. 89.— Pile de Trouvé.

Ruhmkorff et Gaiffe ont également employé l'élément au sulfate mercurique avec des dispositifs particuliers dans les applications médicales.

Pile de Beaufils (1881). — Zinc, eau acidulée ; aggloméré formé d'un mélange fait à chaud de sulfate

(1) Mélange de sulfate de mercure et d'eau.

mercurique de charbon en poudre et de paraffine.

E = 1,5 volt.

Pile de Chardin. — Zinc-charbon, solution de sulfate mercurique contenant un excès de sulfate.

E = 1,526 volt.

La fig. 90 donne la vue d'une pile de ce système, composée de 12 couples.

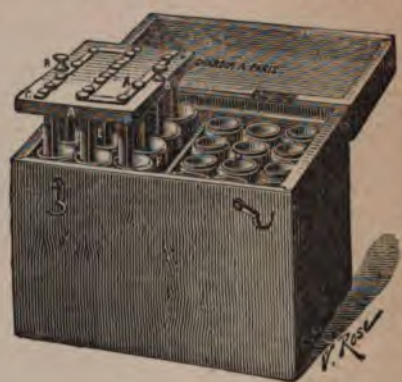


Fig. 90. — Pile Chardin.

Le fonctionnement de cette pile consiste à déplacer la planchette A, qui peut, soit occuper les flacons vides placés à droite de la figure, soit occuper la situation de la figure, c'est-à-dire être en contact avec le liquide excitateur. Cette dernière situation ne permet pas la fermeture de la boîte, ce qui force l'opérateur à toujours remettre l'appareil à l'arrêt.

Chardin a également imaginé **une pile au sulfate mercurique dite à flotteurs.** Chaque élément se compose d'une éprouvette en verre V, contenant deux flotteurs en liège paraffiné LL, le sulfate mercurique et de l'eau (fig. 91).

Au repos, la pile chargée, la disposition est telle que les éléments C et Z reposent seulement sur le flotteur L qui occupe tout naturellement la partie supérieure du liquide. Vient-on à faire appuyer les éléments sur les

flotteurs, soit en posant la planchette M sur les flacons chargés, soit en soulevant ces mêmes flacons, les flotteurs s'enfoncent pour faire remonter le liquide qui baigne alors les éléments et produit un fonctionnement immédiat. Aussitôt dégagés par l'éloignement des éléments zinc et charbon, soit qu'on enlève la planchette M, soit qu'on fasse redescendre le casier C, les flotteurs reprennent leur situation normale, au-dessous du liquide, et ferment de nouveau la pile.

Fig. 91.
Vue d'un couple à flotteurs.

Pile-étalon de Latimer-Clark. — Zinc-platine, pâte de sulfate mercureux faite avec une solution de sulfate de zinc, que l'on verse sur une couche de mercure contenue au fond du vase de la pile. Le zinc est immergé dans la pâte. L'électrode positive est constituée par un fil de platine qui passe dans un tube de verre au travers de la pâte de sulfate et descend jusqu'à la couche de mercure.

E = 1,457 volt à 15°.

Suivant Pellat (1881), cet élément est préférable, comme étalon, à l'élément Daniell (1), à cause de sa plus grande constance.

(1) Cet élément a été employé comme étalon par Fleming, Lodge, Kittler, le Post-Office de Londres, etc. (Voir pages 236, 237 et 238).

En effet, la f. é-m. de l'élément Daniell peut varier de $\frac{1}{100}$ au moins et n'offre pas, par conséquent, une constance suffisante comme étalon pour des expériences dont la précision atteint $\frac{1}{1000}$ de sa f. é-m.

L'élément Latimer-Clark présente, au contraire, une constance remarquable, puisque, sur quatre éléments pris au hasard, trois d'entre eux ont des forces électromotrices ne différant pas de $\frac{1}{1000}$, et qu'un seul présente avec les autres une différence de $\frac{1}{2000}$.

Les seules précautions à prendre dans son emploi sont, d'après Pellat, les suivantes :

1° Éviter de fermer le circuit qui contient l'élement, car sa f. é-m. baisse beaucoup par la polarisation et met assez longtemps (un jour au moins) à reprendre tout à fait sa valeur normale ;

2° Laisser reposer l'élément un jour au moins après son transport avant de s'en servir.

Si donc l'élément Daniell est le plus constant en circuit fermé, l'élément Latimer-Clark est le plus constant en circuit ouvert.

Suivant Rayleigh (1886), pour que l'élément Latimer-Clark produise une f. é-m. constante, il faut :

1° Que le mercure soit chimiquement pur (distillé dans le vide) ;

2° Que la pâte de sulfate de mercure soit neutralisée avec du carbonate de zinc ;

3° Que la solution de sulfate de zinc soit saturée à la température de 15°.

Dans ces conditions, la f. é-m. de cet élément demeure constante à $\frac{1}{1000}$ près.

Rayleigh a donné la formule suivante, pour ramener la f. é-m., observée à une température t, à la température de 15°

$$E = 1{,}435\,[1 - 0{,}00077\,(t - 15^\circ)],$$

formule dans laquelle E représente la f. é-m. de l'élément à la température t degrés centigrades.

Pour des opérations délicates, il vaut mieux protéger l'élément contre de grandes variations de température.

OBSERVATIONS DE DU MONCEL SUR LES ÉLÉMENTS AU SULFATE DE MERCURE

Du Moncel (1873) a trouvé qu'une solution de sulfate mercurique pur ne donne lieu, avec une cathode en mercure, qu'à un courant secondaire à peine appréciable.

Mais qu'il suffit de quelques parcelles de bicarbonate de sodium ou de sulfate de zinc dans cette solution, pour fournir un courant secondaire énergique; c'est ce qui fait que les piles à sulfate de mercure, qui ne se polarisent que très faiblement, quand elles sont neuves, deviennent très inconstantes quand elles ont servi pendant quelque temps, et que le mercure réduit, en contact avec le charbon, est baigné par une solution plus ou moins concentrée de sulfate de zinc, ou autres sels impurs qui existent toujours dans les sulfates de mercure du commerce.

C'est pour cette raison que Du Moncel avait conseillé de construire les vases poreux de ces sortes de piles avec un double fond percé de trous, pour isoler le charbon du

mercure et du liquide chargé de sulfate de zinc (Voir : *Polarisation*).

DÉPOLARISANT : SULFATE DE PLOMB.

Pile de Becquerel (1846). — Zinc, solution de chlorure de sodium ; vase poreux (1), solution de chlorure de sodium tenant en suspension du sulfate de plomb, charbon. E = 0,59 volt.

Réactions chimiques :

1° $Zn + 2H^2O = Zn(OH)^2 + H^2$;

2° $H^2 + SO^4Pb = SO^4H^2 + Pb$;

3° $SO^4H^2 + Zn(OH)^2 = SO^4Zn + 2H^2O$.

La réaction finale est donc :

$$SO^4Pb + Zn = SO^4Zn + Pb.$$

Réaction thermique. La chaleur dégagée dans cette réaction est égale à la chaleur de formation du sulfate de zinc, diminuée de la chaleur de décomposition du sulfate de plomb, soit :

$$C = 107{,}0 \text{ cal.} - 74{,}8 \text{ cal.} = 32{,}2 \text{ cal.}$$

En appliquant la formule $E = \frac{C}{46{,}5}$ ou $E = 0{,}0431 \times C$ (Voir : *Calcul de la f. é-m. des piles,* pages 70 à 83) on obtient comme f. é-m. 0,69 volt, valeur un peu plus forte que celle trouvée par expérience.

Pile de E. Becquerel (1860). — Zinc, solution de chlorure de sodium, charbon recouvert d'une pâte ainsi composée :

(1) Dans les premiers éléments, on employait à la place du vase poreux un sac en toile à voile.

Sulfate de plomb en poudre fine.....	100 g.
Chlorure de sodium —	25
Solution saturée de chlorure de sodium	50cm³

Cette pâte durcit aussi facilement que le plâtre.

Pour l'empêcher de se déliter on la recouvre généralement d'une couche de plâtre.

Pile de Marié-Davy (1859). — Rondelle en fer étamé recouverte d'une pâte formée par du sulfate de plomb mélangé à de l'eau pure, salée ou contenant du sulfate de zinc, sur laquelle repose un disque de zinc.

Une pile se compose généralement d'une quarantaine d'éléments superposés à la manière des éléments de la pile à colonne de Volta.

Marié-Davy dispose pour les usages médicaux sa pile à colonne de la façon suivante.

Rondelle de fer-blanc, rondelle de zinc, et, entre les deux, une rondelle en papier buvard épais, recouverte de sulfate de plomb préalablement délayé dans de l'eau gommée.

DÉPOLARISANT : CHLORURE MERCUREUX

Pile de Héraud (1879). — Zinc, solution de chlorure d'ammonium; sac en toile contenant une pâte de chlorure mercureux (Cl^2Hg^2) et un charbon. E = 1,45 volt au début; au bout de six mois de montage E = 1,075 volt.

Réaction chimique. En laissant de côté les réactions intermédiaires, l'action du chlorure d'ammonium sur le zinc, lorsque le circuit est fermé, peut être représentée par les équations suivantes ;

$$2\,ClAzH^4 + Zn = Cl^2Zn + H^2 + 2\,AzH^3$$
$$Hg^2Cl^2 + H^2 + 2\,AzH^3 = 2\,ClAzH^4 + 2\,Hg,$$

c'est-à-dire qu'il se produit, autour de l'électrode positive, du chlorure d'ammonium capable de maintenir le liquide excitateur dans un état de concentration primitif, et du mercure métallique.

Outre ces produits, il y a formation de chlorure mercureux à base d'amide (Cl^2Hg^2, $Hg^2(AzH^2)^2$) et d'oxychlorure de zinc ammoniacal.

DÉPOLARISANT : CHLORURE DE PLOMB.

Pile de Marié-Davy. — On badigeonne au pinceau, d'un côté seulement, une feuille de papier épais, et non collé, avec du chlorure de plomb broyé dans un peu d'eau légèrement gommée : ce papier est ensuite coupé en rondelles avec lesquelles on monte une pile à colonne fer-blanc-zinc, papier au sel de plomb.

Pile de Pierlot. — $Zinc^{Hg}$ enveloppé d'un sac de papier parcheminé ; chlorure de plomb, eau pure, plomb.

DÉPOLARISANT : CHLORURE D'ARGENT.

Pile de Gaiffe. — Zinc-argent entouré de chlorure d'argent, solution de chlorure de zinc à 5 %. E = 1,02 volt.

Suivant Du Moncel, lorsqu'on emploie dans les éléments au chlorure d'argent une solution de chlorure de sodium, il se dégage une petite quantité de chlore, tandis que ce corps ne se produit pas lorsqu'on se sert d'une solution de chlorure de zinc.

Pour les usages médicaux, Gaiffe a imaginé également

une pile sans liquide : le zinc et le fil d'argent recouvert de chlorure d'argent sont simplement séparés par plusieurs feuilles de papier buvard trempées dans une solution de chlorure de zinc.

Pile de Skrivanow. — Zinc, solution formée de 3 p. de potasse caustique et de 4 p. d'eau ; sac en papier parcheminé rempli de chlorure d'argent, argent. E = 1,45 volt.

Un élément pesant 100 g. peut débiter un ampère pendant une heure.

Un élément contenant 700 g. de zinc et 2,500 g. de chlorure d'argent peut fournir sans interruption, pendant 20 h., un travail égal à 180000 kilogrammètres.

Pile de Warren de La Rue et Muller (mars 1868).

FIG. 92. — Pile de Warren de la Rue et Muller, de dix éléments (Ducretet).

Zinc, fil d'argent recouvert d'une couche de chlorure

d'argent fondu (1), solution de 25 g. de chlorure de sodium dans un litre d'eau distillée. E = 0,97 volt. (fig. 92).

Pour éviter un contact accidentel des deux électrodes, le bâton de chlorure d'argent est placé dans un petit cylindre creux de papier parchemin ; ce tuyau de papier présente deux trous vers sa partie supérieure, trous dans lesquels est passé le fil d'argent.

Dans les nouveaux modèles (1878), le chlorure de sodium a été remplacé par une quantité égale de chlorure d'ammonium. E = 1,03 volt.

Quand on fait fonctionner la pile pour la première fois, il est nécessaire de fermer le circuit en joignant les pôles : on observe bientôt une réduction du chlorure et, après environ 15 minutes, la pile atteint sa f. é-m. normale.

Réaction chimique. En négligeant les réactions intermédiaires, on a comme réaction finale :

$$2\,ClAg + Zn = Cl^2Zn + Ag.$$

Réaction thermique. La chaleur dégagée dans cette réaction est égale à la chaleur de formation du chlorure de zinc, diminuée de la chaleur de décomposition du chlorure d'argent, soit :

$$C = 112{,}8\text{ cal.} - (29{,}2\text{ cal.} \times 2) = 54{,}4\text{ cal.}$$

En appliquant la formule $E = \frac{C}{46{,}3}$ ou $E = 0{,}0431 \times C$ (Voir : *Calcul de la f. é-m. des piles,* pages 70 à 83), on obtient comme f. é-m. 1,17 volt, valeur qui se rapproche assez de la valeur expérimentale.

(1) L'emploi du chlorure d'argent fondu comme dépolarisant avait été proposé, dès 1859, par Marié-Davy.

En substituant, dans cet élément, au chlorure d'argent le bromure et l'iodure d'argent, la f. é-m. devient 0,908 volt pour BrAg et 0,758 volt pour I Ag.

Pile de Pinkus (juillet 1868). — Zinc, capsule d'argent remplie de chlorure d'argent précipité (1), eau acidulée ou salée.

DÉPOLARISANTS DIVERS.

Pile de Mauri (1881). — Zinc, solution de chlorure de sodium; vase poreux contenant une pâte composée de parties égales de soufre, de sulfure cuivreux (SCu^2) et de graphite délayés dans une solution concentrée d'azotate de sodium ou de potassium, charbon.

E = 1,1 volt (circuit ouvert); E = 0,95 volt (circuit fermé).

Réaction chimique. L'azotate alcalin est décomposé. Le sulfure de cuivre se transforme en azotate et sulfate de cuivre. Le métal alcalin de l'azotate se combine au soufre en donnant d'abord un sulfure, puis un hyposulfite. Le charbon se recouvre de cuivre et celui-ci, se trouvant au contact du soufre, se transforme en sulfure.

Pile de Ney (1868). — Zinc Hg, solution de chlorure d'ammonium; vase poreux, pâte de carbonate de cuivre, charbon.

Suivant Ney, le carbonate de cuivre est insoluble dans la solution de chlorure d'ammonium; mais en fermant le circuit, le chlorure se décompose en acide chlorhy-

(1) C'est E. Becquerel qui, le premier, a employé le chlorure d'argent précipité comme agent dépolarisateur.

drique et ammoniaque, l'acide chlorhydrique s'accumule au pôle zinc et l'ammoniaque au pôle positif; dès lors, le carbonate de cuivre entre en dissolution dans l'ammoniaque et donne naissance à un courant qui a la force et la constance de l'élément Daniell.

Pile de Fitz Gerald et Molloy. — Cette pile se compose d'un récipient partagé en deux compartiments par une lame de charbon qui sert en même temps de diaphragme et d'électrode positive. Dans l'un des deux compartiments il y a de l'acide sulfurique et une lame de zinc; dans l'autre, il y a un mélange formé de chromate de chaux et d'acide sulfurique concentré (1).

Réaction chimique. Il se forme du sulfate de chrome, du sulfate de calcium et de l'oxygène, lequel se combine à l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau acidulée par le zinc.

Pile de Skrivanow (1881). — Zinc, couche d'amiante, pâte saline, charbon. E = 1,5 à 1,6 volt.

On prépare la pâte saline de la manière suivante.

On fond un mélange composé de :

Chlorure de mercure ammoniacal (2).	100 parties
— de sodium.....	30
— d'argent.....	2,5

Le mélange refroidi est réduit en poudre et mélangé avec une solution concentrée de chlorure de zinc, de manière à en faire une bouillie épaisse.

(1) Le chromate neutre est insoluble, mais le bichromate se dissout dans l'eau.

(2) On prépare ce sel en faisant dissoudre de l'oxyde mercurique dans une solution de chlorure d'ammonium.

Pile de Pérémé. — Zinc, eau pure; vase poreux, pâte de sulfate d'antimoine, charbon. E = 0,6 volt environ.

Pile de Fechner (1831). — Zinc-cuivre, eau acidulée ou solution de chlorure d'ammonium. L'une des faces de la lame de cuivre (celle qui doit se trouver du côté du zinc) est recouverte d'une couche de sulfure de cuivre que l'on obtient par l'application d'une solution de sulfure de potassium.

Lorsque la pile est fermée, l'hydrogène qui se dégage réduit le sulfure de cuivre et le transforme en un dépôt de cuivre rugueux adhérent à la lame.

DÉPOLARISANTS : CORPS SIMPLES.
(CHLORE)

Pile de Le Roux (1853). — Zinc, eau acidulée ; vase poreux, mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, charbon.

L'acide chlorhydrique au contact du peroxyde de manganèse dégage du chlore, lequel se combine à l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau acidulée par le zinc.

La production du chlore a lieu d'après l'équation suivante :

$$MnO^2 + 4\,ClH = 2\,H^2O + Cl^2Mn + Cl^2.$$

Pile de D'Arsonval. — Zinc, eau ordinaire; vase poreux rempli de fragments de charbon de cornue concassé, entourant une électrode en charbon, liquide dépolarisant dont la composition est la suivante :

Eau saturée à froid de bichromate de potassium..	1 volume
Acide chlorhydrique ordinaire.....	1

Le liquide doit s'écouler d'une façon continue; l'élément, paraît-il, ne dégage aucune odeur. E = 2 volts.

Réactions chimiques :

1° $Cr^2O^7K^2 + 2\,ClH = 2\,ClK + H^2O + 2\,CrO^3$;

2° $2\,CrO^3 + 12\,HCl = Cr^2Cl^6 + 6\,H^2O + 6\,Cl$.

Le chlore se combine à l'hydrogène dégagé par le zinc.

Pile de Upward (1886). — Cette pile se compose d'une plaque de zinc placée dans un vase poreux et plongeant dans une solution de chlorure de zinc; l'espace entre le vase poreux et le vase extérieur est occupé par une plaque de charbon entourée de morceaux de même substance, sur lesquels ont fait circuler un courant de chlore qui sert d'élément dépolarisant. E = 2,11 volts.

La fig. 93 est une coupe, la fig. 94 une élévation d'un élément Upward. A est un vase en poterie vernissée, B un vase poreux, CC deux plaques de charbon plongeant dans des fragments de charbon de cornue concassé et cimenté en H, Z est une lame de zinc, D le tuyau d'arrivée du gaz dans le récipient extérieur, E celui de sortie, T une tubulure en faïence reliée à un tube de verre F plongeant dans une auge G constamment pleine de chlorure de zinc provenant des vases à charbon.

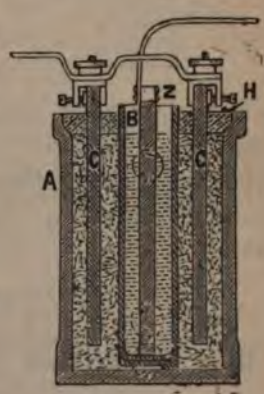


Fig. 93. — Pile Upward (coupe).

La solution de chlorure de zinc produite par le fonc-

tionnement de la pile filtre très lentement à travers

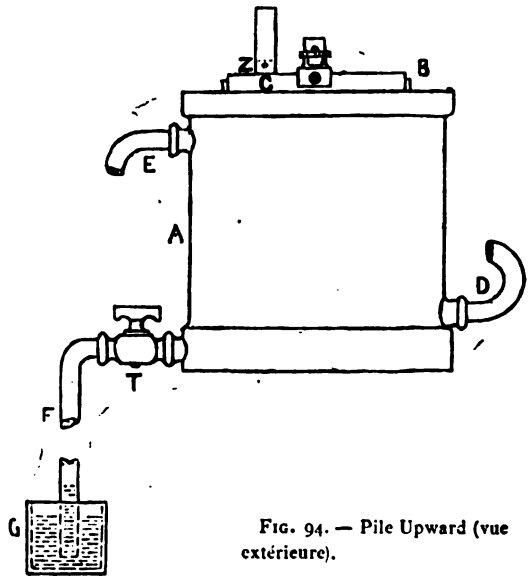


FIG. 94. — Pile Upward (vue extérieure).

le vase poreux B, passe dans le récipient extérieur et maintient l'humidité des fragments de charbon. La tubulure T, qui est toujours ouverte, empêche l'accumulation du liquide qu'elle fait passer dans l'auge par le tube F.

DÉPOLARISANT : BROME

Pile de Koosen (1884). — Platine, brome; vase poreux, eau acidulée, Zinc^{Hg}. E = 1,9 volt.

La f. é-m. reste la même lorsqu'on remplace le platine par le charbon.

On donne à la lame de platine une forme ondulée, et on ne verse le brome que jusqu'à la moitié de sa hauteur. Le vase poreux contient une couche de mercure.

DÉPOLARISANT : IODE

Pile de Doat (1856). — Mercure, solution d'iodure de potassium; plaque de porcelaine poreuse sur laquelle sont placés des morceaux de charbon de cornue et quelques cristaux d'iode. Cette pile a la forme d'une cuvette carrée. E = 0,6 volt.

Les rhéophores de ce couple sont constitués par deux fils de platine dont l'un plonge dans le mercure et l'autre est en contact avec les morceaux de charbon.

Réactions chimiques : 1° L'iodure de potassium se décompose au contact du mercure et donne de l'iodure mercureux qui se transforme assez rapidement en iodure mercurique; 2° La potasse, qui était devenue libre, se combine à l'iode placé sur le charbon, et reconstitue l'iodure de potassium ; 3° L'iodure mercurique se dissout en partie dans l'iodure de potassium (iodure double de mercure et de potassium), mais cette dissolution, au lieu de diminuer l'attaque du mercure (comme le fait le sulfate de zinc dans les piles ordinaires), la favorise au contraire, ce qui rend le courant de cette pile très constant.

Regnauld a étudié les différentes piles qui dérivent de celles de Doat, et il a trouvé les forces électromotrices suivantes :

	Iode et iodure.	Brome et bromure.	Chlore et chlorure.
Mercure...	0,6 volt	0,96 volt	1,07 volt
Zinc.....	1,19	1,63	1,98
Amalgame de sodium.....	2,04	2,47	2,97
— de potassium.....	2,05	2,54	3,08

Pile au chlore de Defonvielle et Humbert. — (Voir : *Pile à électrolyte dépolarisant*, page 120).

Pile à l'iode de Laurie (Id. pages 120 et 121).

DÉPOLARISANT : OXYGÈNE

Dans tous les couples à un seul électrolyte non-dépolarisant, c'est l'oxygène de l'air qui agit comme élément dépolarisateur.

Parmi ces couples, ceux dans lesquels la dépolarisation par l'air s'effectue de la manière la plus rationnelle et la plus complète sont les couples du type Smée et du type Maîche (Voir : *Piles à un seul électrolyte non-dépolarisant*, pages 92 et 102).

(Voir également : *Action de l'air sur les couples à un seul électrolyte non-dépolarisant*, page 117, et *Piles à mouvement mécanique*, page 96).

Dans les couples à deux électrolytes dans lesquels on emploie comme dépolarisant, soit un oxacide (acide azotique par exemple), soit un oxysel (sulfate de cuivre par exemple), c'est également l'oxygène contenu dans ces composés qui sert, en réalité, de dépolarisateur.

DÉPOLARISANT : SOUFRE

Pile de Matteucci (1865). — Zinc, solution de chlorure de sodium; vase poreux, fleur de soufre, eau salée, plomb.

Pile de Blanc (1865). — Zinc-cuivre, solution de chlorure de sodium additionnée de fleur de soufre. E = 0,6 à 0,4 volt.

L'électrode cuivre qui descend jusqu'au fond du vase doit être recouverte d'une couche isolante dans sa partie supérieure et d'une couche de sulfure de cuivre dans sa partie inférieure. Autour de l'extrémité inférieure de cette électrode on tasse une certaine quantité de fleur de soufre.

La lame de zinc ne plonge qu'à moitié seulement.

Réactions chimiques. L'hydrogène se combine au soufre et forme de l'acide sulfhydrique, lequel décompose le chlorure de sodium en produisant du sulfure de sodium et de l'acide chlorhydrique ; celui-ci attaque alors le zinc et le transforme en chlorure qui, à son tour, est converti en sulfure de zinc par le sulfure de sodium en même temps qu'il se forme du chlorure de sodium.

Pile de Savary (1868). — Zinc, solution de chlorure de sodium ; vase poreux, pâte de soufre dans l'eau salée, charbon entouré d'une spirale en fil de cuivre. E = 1 volt environ.

Pile de Delaurier (1870). — Vase de fer contenant une pâte de chaux hydratée de fleur de soufre et de chlorure de sodium délayés dans l'eau. Au milieu, on dispose un cylindre de zinc dont l'extrémité inférieure repose sur un corps mauvais conducteur qui l'empêche de communiquer avec le fer.

Réactions chimiques. Il se produit du chlorure double de zinc et de sodium, du zincate de sodium et du sulfure de calcium.

PILES A ÉLECTRODES IDENTIQUES

(a) *Dépolarisant liquide.*

(b) *Dépolarisant solide.*

DÉPOLARISANT LIQUIDE

(α) *Les électrodes ne sont pas attaquées.*

(ÉLECTRODES EN PLATINE)

Pile de Becquerel, dite pile à gaz oxygène (1838). — Platine, solution de potasse; cloison perméable, acide azotique, platine. Si on réunit les deux pôles de cette pile, on voit aussitôt se former des bulles de gaz oxygène pur autour de l'électrode immergée dans la potasse.

Réactions chimiques. L'eau de la solution de potasse est décomposée, l'oxygène se dégage sur la lame de platine et l'hydrogène naissant ou H + x cal. (1) est absorbé par l'acide azotique, avec formation d'azotate d'ammonium.

Piles de Arrott (1843). — Platine, solution de sulfure de potassium; vase poreux, acide azotique, platine.

Arrott a également indiqué les combinaisons voltaïques suivantes.

(a) Vase extérieur : solution d'un sel de protoxyde de

(1) On pensait autrefois expliquer ces sortes de réductions en admettant un état spécial, presque mystérieux, de l'hydrogène : *l'état naissant.* Depuis 1878, D. Tommasi a démontré que l'hydrogène, au moment où il a quitté une combinaison, doit ses propriétés réductives, non pas à son état naissant, mais à la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'il est mis en liberté.

fer, d'étain ou de manganèse, associé avec un sel de peroxyde du même métal.

Vase poreux : acide azotique.

(b) Vase extérieur : solution d'un chlorure, sulfure ou d'hyposulfite alcalin.

Vase poreux : acide chlorique, azotique ou chromique.

COUPLES DE MATTEUCCI A UN SEUL MÉTAL ET DEUX LIQUIDES (1852.)

Ces couples se composent d'un vase extérieur en verre, d'un vase poreux et de deux lames de platine plongeant, l'une dans le liquide contenu dans le vase extérieur, et l'autre dans celui contenu dans le vase poreux.

I. — *Liquides fonctionnant comme le zinc dans la pile voltaïque :*

Solution de pentasulfure de potassium.
— de monosulfure de potassium.
— saturée d'acide sulfureux.
— — d'hyposulfite de sodium.
— de sulfite de potassium.
— de potasse caustique.
— de sulfate ferreux.

II. — *Liquides fonctionnant comme le platine, le cuivre ou le charbon dans le couple voltaïque :*

Acide azotique concentré et pur.

Solution concentrée d'acide chromique.

Solution d'une partie d'acide sulfurique et de 8 à 10 parties d'eau.

Une couche de peroxyde de plomb tassée sur la lame de platine, et imbibée de la dissolution précédente d'acide sulfurique.

Il est à observer que le couple à potasse et acide azotique a été découvert par Becquerel (voir la page 304). et que De La Rive a employé le peroxyde de plomb au lieu d'acide azotique dans le couple de Grove (voir la page 262).

Ces piles ont, en général, une f. é-m. assez grande, mais elles ne sont pas bien constantes.

Un seul couple à acide azotique et pentasulfure de potassium décompose l'eau, et par conséquent la f. é-m. de ce couple doit être au moins égale à 1,5 volt.

(ÉLECTRODES EN CHARBON)

Pile de Grezel (novembre 1884). — $\overset{-}{\text{Charbon}}$, eau acidulée; vase poreux, solution de carbonate d'ammonium, $\overset{+}{\text{charbon}}$.

Réactions chimiques. Dans ce couple il y a dégagement d'acide carbonique et formation de sulfate d'ammonium.

(β) *L'une des électrodes est attaquée.*

Pile de Wœhler et Weber (1841). — $\overset{-}{\text{Fer}}$, acide sulfurique étendu; vase poreux, acide azotique concentré, $\overset{+}{\text{fer}}$.

Pile de Balsamo. — $\overset{-}{\text{Fer}}$, acide sulfurique étendu; vase poreux, solution de chlorure de calcium, $\overset{+}{\text{fer}}$.

Piles de Louis-Napoléon (Napoléon III), 1843 :

(a) Cuivre, acide azotique étendu; vase poreux, acide sulfurique étendu, cuivre.

(b) Zinc, acide sulfurique étendu; vase poreux, eau tiède, zinc.

Pile de Regnauld. — Cuivre, solution de potasse; vase poreux, solution de sulfate de cuivre, cuivre. E = 0,491 volt.

Piles de Buff (1857) :

(a) Aluminium, eau acidulée; vase poreux, acide azotique, aluminium.

La f. é-m. de ce couple, avec l'acide azotique de densité 1,4, est de 1,13 volt.

(b) Aluminium, solution de potasse ou de soude; vase poreux, acide azotique, aluminium.

E = 1,6 volt environ.

Ce couple est plus fort que celui que l'on forme en plongeant du zinc dans la potasse et de l'aluminium dans l'acide azotique.

DÉPOLARISANT SOLIDE

(ÉLECTRODES EN PLATINE)

Si l'on plonge dans une solution d'azotate de potassium deux lames de platine dont une est recouverte

d'oxyde ou de sulfure métallique, on obtient, suivant la nature de ces composés, les résultats suivants (1) :

La solution est positive avec les poussières suivantes :	*La solution est négative avec les poussières suivantes :*
Minium.	Peroxyde de plomb.
Oxyde cuivreux.	Oxyde ferrique.
— stanneux.	— argentique.
— de zinc.	— stannique.
Silice.	— cuivrique.
Sulfure rouge de mercure.	
— d'argent.	
Alumine.	

(ÉLECTRODES EN CHARBON)

Pile à électrodes de charbon (sans métaux) de D. Tommasi et Radiguet (juin 1884).

Charbon (−), eau salée; cloison poreuse, peroxyde de plomb, charbon (+).

Cette pile, dont la f. é-m. est de 0,6 à 0,7 volt, ne travaille qu'en circuit fermé.

Comme elle se polarise rapidement, elle ne convient que pour les applications qui réclament un courant intermittent.

Dans ce cas, la durée de son fonctionnement est extrêmement longue, en quelque sorte illimitée; plusieurs éléments, en activité depuis plusieurs années, fonctionnent en effet absolument comme le premier jour du montage.

On a donné à cette pile les deux dispositions suivantes.

(1) Becquerel, 1849.

Premier modèle. — Cette pile se compose d'une cuvette rectangulaire en porcelaine, au fond de laquelle se trouve une plaque de charbon entourée d'une pâte de peroxyde de plomb constituant l'une des électrodes de la pile.

L'autre électrode est formée par une plaque de charbon semblable à la première, mais couverte à sa partie supérieure de fragments de charbon de cornue. Ces deux plaques sont placées l'une sur l'autre et séparées l'une de l'autre par une feuille de papier parcheminé,

Fig. 95. — Pile de D. Tommasi et Radiguet.

disposée de façon à partager la cuvette en deux compartiments parfaitement cloisonnés.

Deuxième modèle. — Au centre d'un vase de verre cylindrique se trouve un bâton de charbon recouvert d'une couche épaisse de peroxyde de plomb, et le tout est renfermé dans un sac en toile qui remplace le papier parcheminé du premier modèle.

Cette électrode, ainsi enveloppée, est placée dans un tube de charbon percé de trous; le tout est mis dans un vase de verre rempli de fragments de charbon de cornue et d'une solution concentrée de chlorure de sodium additionnée de chlorure de calcium (1); le niveau de cette solution ne doit pas dépasser le milieu du vase de verre.

Les fragments de charbon qui ne sont pas mouillés sont recouverts d'une couche de chlorure de calcium (2).

THÉORIE DE LA PILE A ÉLECTRODES DE CHARBON (D. Tommasi, 1885).

D'après Tscheltzow (1885), le passage d'une molécule de protoxyde de plomb à l'état de peroxyde dégage 12,14 cal.

La chaleur de formation du protoxyde de plomb anhydre (PbO) étant 51 cal., il s'ensuit que la chaleur de formation du peroxyde (PbO^2) est 63,14 cal.

Partant de l'action exercée par le charbon sur l'eau (3), on peut expliquer comme suit ce qui se passe dans le vase de la pile.

(1) et (2). Cette substance, éminemment hygrométrique, empêche ou du moins retarde de beaucoup l'évaporation de l'eau.

(3) D. Tommasi. — Electrolyse de l'eau avec des électrodes de différente nature (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1881).

Le charbon décomposant l'eau, en circuit fermé il se formerait de l'acide carbonique et l'hydrogène serait mis en liberté, selon l'équation :

$$C + 2\,H^2O = CO^2 + 4\,H.$$

Les effets thermiques de cette réaction sont :

$$102{,}6\,\text{cal.} - 138{,}0\,\text{cal.} = -35{,}4\,\text{cal.}$$

D'autre part, dans le sac qui tient lieu de vase poreux, il y aurait réduction du peroxyde de plomb et formation d'eau, d'après l'équation

$$PbO^2 + 4\,H = Pb + 2\,H^2O,$$

et les effets thermiques de cette réaction seraient :

$$138{,}0\,\text{cal.} - 63{,}14\,\text{cal.} = 74{,}86\,\text{cal.}$$

La chaleur résultant de ces deux réactions est la somme algébrique de leurs effets thermiques, soit

$$74{,}86\,\text{cal.} - 35{,}40\,\text{cal.} = 39{,}46\,\text{cal.}$$

Le volt correspondant, selon certains auteurs, à 46,3 cal., la force électromotrice de la pile à électrodes de charbon serait

$$\frac{39{,}46}{46{,}3} = 0{,}85\,\text{volt.}$$

Si l'on admet pour le volt le chiffre de 47,16 cal. adopté par d'autres personnes, on trouve

$$\frac{39{,}14}{47{,}16} = 0{,}84\,\text{volt.}$$

Les mesures directes ont donné le chiffre de 0,6 à 0,7 volt.

Cette différence s'explique facilement quand on consi-

dère que la pile se polarise aisément et que, outre l'acide carbonique, il peut se former de l'oxyde de carbone, ce qui tendrait à diminuer la chaleur produite par la première réaction ; que, de plus, des actions secondaires peuvent se manifester et qu'enfin ces phénomènes sont certainement influencés par la température, le degré de pureté des matières en présence, etc.

Piles de Grezel (novembre 1884) :

(*a*) — $\overset{-}{\text{Charbon}}$, eau acidulée; vase poreux, ou cloison en papier parcheminé rempli d'oxyde cuivrique (CuO), $\overset{+}{\text{charbon}}$.

L'électrode négative se couvre, en circuit fermé, de petites bulles d'oxygène, tandis que l'électrode positive se couvre de cuivre réduit.

(*b*) — $\overset{-}{\text{Charbon}}$, acide chlorhydrique dilué; vase poreux, chaux éteinte, $\overset{+}{\text{charbon}}$.

Réactions chimiques. $2\,ClH + CuO = H^2O + Cl^2Ca$ (1).

(*Electrodes en cuivre*)

Pile de Grezel (novembre 1884). — $\overset{-}{\text{Cuivre}}$, eau acidulée ; vase poreux ou sac en papier parcheminé rempli d'oxyde cuivrique, $\overset{+}{\text{cuivre}}$.

Le métal cloisonné se charge de cuivre réduit: l'électrode négative se couvre de bioxyde (CuO). Le courant s'affaiblit et finit par être nul lorsque les deux électrodes sont chargées sensiblement de la même quantité de bioxyde de cuivre.

(1) Chorure de calcium.

Pile de W. E. Case (1887). — Platine (+), acide sulfurique; vase poreux, acide sulfurique contenant une petite quantité de chlorate de potassium, charbon (−).

E = 1,25 volt.

La fig. 96 représente un modèle de cette pile.

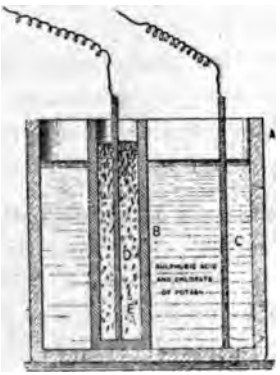


FIG. 96 — Pile de Case.

A, vase en verre jaune. — B, vase poreux. — D, électrode de charbon. C, électrode de platine.

Au fond du vase poreux se trouve une certaine quantité de charbon E, préalablement imbibé d'acide sulfurique. Pour faire fonctionner la pile, on ajoute graduellement à l'acide de petites quantités de chlorate de potassium jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte rouge. Lorsque le courant de la pile commence à s'affaiblir, on recommence à ajouter du chlorate (1).

Réactions chimiques. Le peroxyde de chlore formé dans la pile se décompose en chlore et en oxygène qui attaque le charbon et produit sans doute de l'acide carbonique.

(1) Faisons observer que l'on ne doit ajouter le chlorate qu'avec la plus grande précaution, car les produits qui prennent naissance au contact de l'acide sulfurique sont très instables et détonent avec la plus grande violence.

PILES DONT L'ÉLECTROLYTE EST CONSTITUÉ PAR UNE SUBSTANCE A L'ÉTAT DE FUSION IGNÉE

Le principe sur lequel repose la construction de la plupart de ces piles est le fait suivant, observé par Becquerel.

Si l'on plonge dans une capsule contenant un bain d'azotate en fusion un charbon quelconque porté au rouge, on obtient un courant énergique allant du bain au charbon dans le circuit extérieur.

Pile de Jablochkoff. — Une marmite de fonte de fer de forme cylindrique, remplie d'azotate de potasse ou de soude fondu, sert à la fois de récipient et d'électrode inattaquable (1). Un fil de fer de forme concentrique sert à tenir le coke et en même temps joue le rôle de rhéophore. Il suffit de maintenir l'azotate en fusion pour produire un courant dont la f. é-m. est égale de 1 à 2 volts.

Faisons observer que si, au lieu d'employer l'azotate en fusion, on se servait d'une solution aqueuse de ce sel, les pôles seraient renversés. En effet, dans un couple fer-charbon et solution d'azotate de soude ou de potasse, le fer est négatif et joue le rôle du zinc dans les piles ordinaires.

Pile-briquette de Brard. — Cette pile est constituée par un aggloméré de charbon ordinaire, sur lequel repose une tablette composée d'un mélange d'azotate de

(1) Les azotates alcalins fondent vers 200°, mais ne se décomposent que vers 1000° ou 1200°. Jusqu'à ce point, non seulement ils n'attaquent pas les vases de métal qui les contiennent, mais ils paraissent au contraire jouir de la singulière propriété d'empêcher leur oxydation au feu, ou, tout au moins, de la retarder considérablement.

potasse et de cendres, et que sépare une feuille mince de papier d'amiante. Les pôles de cet élément sont constitués par des tiges métalliques qui traversent le charbon et l'azotate, et sortent à une des extrémités de l'aggloméré. Si l'on introduit une de ces briquettes dans le feu, par le bout opposé à ses pôles, le charbon rougit, le nitrate fond et le courant s'établit, d'abord faible, puis, de plus en plus intense, jusqu'à ce qu'il ait atteint un maximum de débit qui se maintient constant tant que l'intensité de la combustion dans le foyer se maintient elle-même constante.

Une petite briquette de 15 cm. de longueur sur 3 cm. de largeur, et d'épaisseur, pesant 220 g., dont 120 g. d'azotate de potasse et 65 g. de cendres, brûle pendant près de 2 heures, donnant, pendant tout ce temps, un courant dont la f. é-m. est de 0,9 à 1,2 volt, et la résistance de 1,2 à 0,8 ohm. La résistance de cet élément a été trouvée à froid de 104,5 ohms.

Pile de Crum. — Charbon–fer, oxyde noir de fer à l'état de fusion. Le charbon se comporte comme le zinc dans les piles ordinaires, c'est-à-dire qu'il est attaqué de préférence au fer.

TABLEAU DES F. É-M. DE QUELQUES COUPLES
A DEUX ÉLECTROLYTES (E. BECQUEREL, 1855)

Le signe + dans le tableau suivant indique que l'effet électrique dû à l'action des deux solutions est de même sens que celui qui est produit sur l'électrode positive ; le signe — indique qu'il est en sens contraire. Ainsi, dans chaque cas, il faut, pour avoir la f. é-m., ajouter les nombres avec leurs signes respectifs.

DISPOSITION DES COUPLES	FORCE ÉLECTROMOTRICE			
	Due à l'action exercée sur l'électrode négative	Due à l'action exercée sur l'électrode positive	Due à l'action des dissolutions	Du couple
Zinc pur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ (1) ..... Platine, acide azotique ordinaire à 36° Baumé.	1,349 volt	»	+ 0,357 volt	1,630 volt
Zinc^{Hg}, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ ..... Platine, acide azotique.....	1,326	»	+ 0,357	1,683
Zinc pur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ ..... Cuivre, solution saturée de sulfate de cuivre	1,273	— 0,262 volt	— 0,093	0,918
Zinc^{Hg}, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ ..... Cuivre, solution saturée de sulfate de cuivre	1,326	— 0,262	— 0,093	0,969
Zinc pur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ ..... Platine, solution saturée de chlorure de platine	1,351	»	+ 0,131	1,483
Zinc^{Hg}, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ ..... Platine, eau chlorée.....	1,406	»	+ 0,643	2,040
Zinc^{Hg}, solution de potasse à 25 % ..... Platine, acide azotique.....	1,377	»	+ 0,765	2,142
Zinc pur, persulfure de potassium à 20 % ..... Platine, acide azotique.....	0,229	»	+ 1,232	1,462

(1) Par de l'acide sulfurique.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES DÉPOLARISANTS
(E. Becquerel, 1855)

Les nombres du tableau sont rapportés à la f. é-m. du zinc pur non amalgamé, égale à 1,35 volt et agissant en sens contraire, c'est-à-dire l'action sur le zinc pur étant — 1,35 volt. Les déterminations ont été faites à la température environ de 14°.

Substances		Force électromotrice celle du zinc étant — 1,35 volt
Liquides en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ (eau 9, acide 1).	Eau oxygénée (à 12 v. d'oxygène)	+ 0,127 volt
	Solution saturée de chlorure de platine	+ 0,134
	Acide azotique concentré	+ 0,345
	Acide chromique	+ 0,474
	Eau chlorée saturée	+ 0,644
Peroxyde en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Peroxyde de manganèse ordinaire	+ 0,330
	Peroxyde de manganèse en couche galvanique sur du platine	+ 0,590
	Peroxyde de plomb pur en poudre	+ 0,812
	Peroxyde de plomb en couche galvanique sur du platine	+ 0,858
	Peroxyde de manganèse du commerce	+ 0,330
	Peroxyde de manganèse en couche galvanique sur du platine	+ 0,590

On détermine la f. é-m. d'un couple à courant constant, formé d'un métal oxydable plongeant dans l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ et de platine entouré d'une des substances

contenues dans le tableau, en ajoutant aux nombres de la colonne de l'eau acidulée du tableau de la page 165, les nombres du tableau ci-dessus. Ainsi, la f. é-m. du couple *amalgame de potassium* (1) et *peroxyde de plomb galvanique* sera égale à

2,344 volts + 0,858 volt = 3,202 volts.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLÉMENT GROVE

(POGGENDORFF)

Liquide baignant le zinc		Liquide baignant le platine		F. é-m.
Acide sulfurique	D = 1,136	Acide azotique fumant :		1,955 volt
—	D = 1,136	—	D = 1,33	1,809
—	D = 1,060	—	D = 1,33	1,730
—	D = 1,136	—	D = 1,19	1,681
—	D = 1,060	—	D = 1,19	1,631
Solution de sulfate de zinc ..		—	D = 1,33	1,905

. . . . . .

FORCES ÉLECTROMOTRICES

DE QUELQUES PILES DU TYPE DE L'ÉLÉMENT DE GROVE

(BEETZ, 1853)

				volt
Zinc, acide sulfurique étendu ;			Acide azotique	Platine 1,844
—	—	—	Acide chlorhydrique	— 1,481
—	—	—	Chlorate de potassium	— 1,626
—	—	—	Chlorure de sodium.	— 1,618
—	—	—	Bromure de sodium.	— 1,567
—	—	—	Iodure de sodium ...	— 1,102
—	—	—	Acide sulfur. étendu.	— 1,662
—	—	—	Acide sulfur. étendu.	— 1,577

(1) Voir page 165.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES ÉLÉMENTS A DEUX LIQUIDES

(JOULE)

					volt
Zinc^{Hg}, acide sulf. étendu;	vase poreux,	ac. azotique,	platine.		1,83
Fer	—	—	—	—	1,37
Cuivre	—	—	—	—	0,89
Argent	—	—	—	—	0,52
Platine	—	—	—	—	0,36
					volt
Zinc^{Hg}, sol de sulf. de soude;	vase poreux,	ac. azotique,	platine.		1,83
Fer	—	—	—	—	1,44
Cuivre	—	—	—	—	0,90
Argent	—	—	—	—	0,52
Platine	—	—	—	—	0,17
					volt
Zinc^{Hg}, sol. de chl. de sodium;	vase poreux,	ac. azotique,	platine.		1,94
Fer	—	—	—	—	1,43
Cuivre	—	—	—	—	1,13
Argent	—	—	—	—	0,93
Platine	—	—	—	—	0,54
					volt
Zinc^{Hg}, solut. de potasse;	vase poreux,	ac. azotique,	platine.		2,29
Fer	—	—	—	—	1,65
Cuivre	—	—	—	—	1,17
Argent	—	—	—	—	0,45
Platine	—	—	—	—	0,30
Amalgame de potassium		—	—	—	2,95
					volt
Zinc^{Hg}, sol. de sulf. de soude;	vase poreux,	sulf. de cuivre,	cuivre		1,02
Fer	—	—	—	—	0,58
Cuivre	—	—	—	—	0,08
					volt
Zinc^{Hg}, acide sulf. étendu;	vase poreux,	sulf. de cuivre,	cuivre.		0,98
Fer	—	—	—	—	0,48
Cuivre	—	—	—	—	0,04

	volt
Zinc^{Hg}, chlor. de sodium ; vase poreux, sulf. de cuivre, cuivre.	1,04
Fer — — — —	0,54
Cuivre — — — —	0,27
Fer hydrate de potasse — — —	0,66
Cuivre — — — — — —	0,52

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COMBINAISONS VOLTAÏQUES A DEUX LIQUIDES

(E. Reynier)

	volt
Etalon Daniell. — Zinc ordinaire, sulfate de zinc. D = 1,09, cuivre, sulfate de cuivre. D = 1,16	1,068
Le même, avec une très faible addition d'acide sulfurique dans le sulfate de cuivre	0,993
Le même, avec une très faible addition d'acide sulfurique dans les deux liquides	0,929
Le même, avec une faible addition d'acide tartrique dans le sulfate de cuivre	1,015
Zinc ordinaire, potasse à la chaux, solution à 30 %, cuivre, sulfate de cuivre. D = 1,16	1,511
Zinc ordinaire, solution de soude et de potasse (potasse 175, soude 250, eau 1000), cuivre, sulfate de cuivre. D = 1,16	1,661
Zinc ordinaire, solution de soude (formule Reynier), cuivre, sulfate de cuivre (formule Reynier)	1,473
Le même, avec zinc amalgamé	1,500
Fer, sulfate de fer du commerce. D = 1,20. Cuivre, sulfate de cuivre. D = 1,16	0,711

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES COUPLES A DEUX ÉLECTROLYTES (Raoult, 1863)

I	Force électromotrice avec platine Pt	Force électromotrice avec or Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre / + Platine ou or, acide azotique	0,518 volt	0,594 volt

	Pt	Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, acide sulfurique	0,529	0,560 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine, acide chlorhydrique.....	0,270	0,453
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine, acide acétique.....	0,291	0,324

II	Force électromotrice avec platine Pt	avec or Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre... ..... + Platine ou or, chlorure de sodium.....	0,237 volt	0,097 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, chlorure de baryum.....	0,256	0,140
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, chlorure de zinc.....	0,291	0,183
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, chlorure ferreux.....	0,151	0,151
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, chlorure stanneux.....	0,032	0,021
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, chlorure cuivrique.....	0,421	0,334

	Pt	Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, chlorure mercurique.....	0,50	0,442 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, chlorure platinique.....	0,583	0,572

III	Force électromotrice avec platine Pt	avec or Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... ..... + Platine ou or, sulfate de sodium.....	0,118 volt	0,0864 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, sulfate de zinc.....	0,237	0,097
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, sulfate ferreux.....	0,140	0,108
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, sulfate de cuivre.....	0,291	0,237

IV	Force électromotrice avec platine Pt	avec or Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, azotate de sodium.....	0,280 volt	0,151 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine, azotate de baryum.....	0,237	0,162

	Pt	Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre ..... + Platine ou or, azotate de zinc.....	0,302	0,216 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, azotate de plomb.....	0,378	0,216
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, azotate de cuivre.....	0,410	0,356
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, azotate d'argent.....	0,475	0,583

V	Force électrom.
− Platine, azotate de sodium concentré..... + Platine, azotate d'argent dans 10 p. d'eau	0,0864 volt
− Or, azotate de sodium concentré..... + Or, azotate d'argent dans 10 p. d'eau	0,421
− Platine, acétate de sodium au $\frac{1}{10}$ ..... + Platine, acétate d'argent concentré.....	0,226
− Or, acétate de sodium au $\frac{1}{10}$ ..... + Or, cétate d'argent concentré.....	0,464

VI	Force électromotrice avec platine Pt	avec or Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate de sodium.....	0,194 volt	0,075 volt

	Pt	Au
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate de baryum.....	0,205	0,097 volt
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate de zinc.....	0,226	0,108
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate de plomb.....	0,324	0,194
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate de cuivre.....	0,356	0,216
− Cuivre, solution concentrée de sulfate de cuivre..... + Platine ou or, acétate d'argent.....	0,421	0,540

INFLUENCE DE L'AGITATION DES ÉLECTRODES, DE LA PRÉSENCE DE L'AIR, DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA F. É-M. DE QUELQUES COUPLES A DEUX ÉLECTROLYTES (RAOULT, 1863).

I. INFLUENCE DE L'AGITATION DES ÉLECTRODES

		volt
+ Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	− Cuivre en repos dans l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{10}$....	0,324
—	− Cuivre agité dans l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{10}$....	0,378
+ Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	− Cuivre en repos dans le cyanure de potassiun au $\frac{1}{10}$	0,339
—	− Cuivre agité dans le cyanure de potassium au $\frac{1}{10}$	0,317

Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	- Platine en repos dans l'eau chlorée	0,915
—	Platine agité dans l'eau chlorée	0,972

II. INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE L'AIR DANS UN DES ÉLECTROLYTES

		volt
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	- Platine, eau pure privée d'air	0,005
—	Platine, eau pure aérée	0,162
—	Or, eau pure privée d'air	0,0864
—	Or, eau pure aérée	0,0756
—	Platine, acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ privé d'air	0,540
—	Platine, acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ aéré	0,507
—	Platine, chlorure de sodium $\frac{1}{4}$ privé d'air	0,410
—	Platine, chlor. de sod. aéré	0,432

Ainsi, la présence de l'air, qui modifie si considérablement la f. é-m. de l'eau, n'a qu'une faible influence sur l'action électromotrice des dissolutions convenablement concentrées.

III. INFLUENCE DU DEGRÉ DE CONCENTRATION DE L'UN DES ÉLECTROLYTES

		volt
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	- Platine, acide azotique concentré	0,810
—	Platine (acide 1, eau 5)	0,702
—	Platine (acide 1, eau 10)	0,702
—	Platine (acide 1, eau 10)	0,572

—	+	volt
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 5).....	0,572
—	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 20).....	0,594
—	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 80).....	0,604
—	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 320)...	0,637
—	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 1000)...	0,637

—	+	volt
Cuivre, sol. de sulfate de cuivre	Platine, sulfure de sodium (sulfure 1, eau 10).....	1,026
—	Platine, sulfure de sodium (sulfure 1, eau 40).....	1,026
—	Platine, sulfure de sodium (sulfure 1, eau 160).....	0,907
—	Platine, sulfure de sodium (sulfure 1, eau 640).....	0,669
—	Platine, sulfure de sodium (sulf. 1, eau 2560).....	0,367

Il résulte donc que la force électromotrice due au contact de deux dissolutions varie très peu avec leur degré de dilution.

+	—	volt
Plat., chlor. de plat. 1, eau 5	Plat. dans l'eau pure priv. d'air	0,572
Platine, (chlor. 1, eau 100)	—	0,615
Platine, (chlor. 1, eau 1000)	—	0,615
Platine, (chlor. 1, eau 10000)	—	0,594

D'où il résulte que l'effet électrique n'est point dû à l'affinité de la solution pour l'eau.

IV. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Température ordinaire			T°	volt
—	+			
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv.	Plat. (chlor. de sod. 1, eau 10)..		40°	0,324
—	—	—	30	0,259
—	—	—	20	0,270

Température ordinaire	T°	volt
— +		
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv. - Platine (ac. azotique 1, eau 10).	40°	0,594
— — —	30	0,594
— — —	20	0,583
— — —	10	0,594
— — —	5	0,594
— +		
Cuiv., sol. conc. de sulf. de cuiv. - Plat. (chlor. de plat. 1, eau 10)..	70°	0,658
— — —	50	0,626
— — —	30	0,615
— — —	10	0,594

FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE PLATINE-PLATINE, CHAQUE ÉLECTRODE PLONGEANT DANS UN LIQUIDE DIFFÉRENT

(RAOULT, 1863)

	Force électromotrice après une immersion de		
	6°	1ᵐ	5ᵐ
Pt, acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ — Pt, eau pure.	0,572 volt	0,550 volt	0,626 volt
Pt, acide azotique au $\frac{1}{10}$ — Pt, eau pure..	0,680	0,723	0,745
Pt, eau pure — Pt, cyanure de potassium...	0,237	0,280	0,399
Pt, eau pure — Pt, hyposulfite de sodium....	0,118	0,226	0,237

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ENTRE UN MÉTAL ET DES LIQUIDES DE CONCENTRATION DIFFÉRENTE

(E. KITTLER, 1882)

Les liquides soumis aux expériences, placés dans des verres, sont mis en communication par des siphons fermés par du parchemin et remplis avec le liquide dont le poids spécifique est le plus faible.

1° La différence de potentiel aux extrémités de la chaîne

$$Cu \mid L + L \mid SO^4Cu + SO^4Cu \mid Cu$$

dans laquelle L représente une dissolution concentrée dans l'eau de l'un des chlorures inscrits dans le tableau suivant, est :

Chlorures.		Force électromotrice.
Chlorure d'ammonium	$ClAzH^4$	0,343 volt
— de potassium	ClK	0,340
— de lithium	$ClLi$	0,332
— de calcium	Cl^2Ca	0,328
— de sodium	$ClNa$	0,326
— de strontium	Cl^2Sr	0,313
— de magnésium	Cl^2Mg	0,297
— de baryum	Cl^2Ba	0,271
— de manganèse	Cl^2Mn	0,260
— de nickel	Cl^2Ni	0,249

L'ordre suivant lequel sont rangés les chlorures cités reste le même si l'on met de l'eau distillée à la place du sulfate de cuivre.

Cette dernière proposition a été vérifiée dans le cas des chlorures

$$ClAzH^4,\ ClK,\ Cl^2Ni;$$

2° La f. é-m. de l'élément diminue avec le degré de concentration de la dissolution saline;

3° Dans la chaîne précédente, le courant est dirigé du chlorure au sulfate ou du chlorure à l'eau, de la solution concentrée à la solution étendue;

4° Les dissolutions des chlorures inscrits dans le tableau précédent suivent la loi de Volta;

5° L'ordre suivant lequel sont placés les chlorures dans le tableau, pour que les forces électromotrices aillent constamment en diminuant, du premier au dernier, n'est plus le même lorsqu'on remplace dans la chaîne le sulfate de cuivre par de l'eau acidulée;

6° Les dissolutions des chlorures en contact avec l'acide sulfurique ne suivent pas la loi des tensions de Volta;

7° La différence de potentiel aux extrémités de la chaîne liquide

$$SO^4Cu \mid L + L \mid SO^4H^2 + SO^4H^2 \mid SO^4Cu$$

dans laquelle SO^4Cu et SO^4H^2 représentent respectivement une même dissolution de sulfate de cuivre et de l'eau contenant la même proportion d'acide sulfurique, change considérablement avec le degré de concentration de la dissolution de chlorure L.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES AMALGAMES DE ZINC ET DE POTASSIUM

(REGNAULD, 1855)

Amalg. de zinc liquide à $\frac{1}{20}$; vase poreux; sulf. de cuivre, cuivre.

		volt
Amalg. de zinc liquide à $\frac{1}{20}$ Solution de sulfate de zinc	Cuivre ..... Solut. de sulf. de cuivre	0,97
Amalg. de zinc liquide à $\frac{1}{200}$ Solution de sulfate de zinc	Cuivre ..... Solut. de sulf. de cuivre	0,97
Amalg. de zinc liquide à $\frac{1}{400}$ Solution de sulfate de zinc	Cuivre ..... Solut. de sulf. de cuivre	0,97
Amalg. liquide de potassium $\frac{1}{150}$ Solution de chlorure de sodium	Platine ..... Chlorure de platine.....	2,23
Amalg. liquide de potassium $\frac{1}{1500}$ Solution de chlorure de sodium	Platine ..... Chlorure de platine.....	2,22

FORCES ÉLECTROMOTRICES PRODUITES PAR L'ACTION DE DEUX LAMES DE MÊME MÉTAL, PLONGEANT, L'UNE DANS L'EAU DISTILLÉE, ET L'AUTRE DANS L'EAU DE MER

(T. ANDREWS, 1884)

Métaux	Force électromotrice
Fer forgé, laminé, poli.....	0,054 volt.
Fer forgé à marteler.....	0,017
Acier doux de Bessemer	0,024
— dur de Bessemer.....	0,110
— doux de Siemens-Martin.....	0,038
— dur de Siemens-Martin.....	0,066

Acier fondu doux	0,026 volt
— fondu dur	0,047
Fonte n° 1, polie	0,027
— n° 1, brute	0,035
— n° 2, polie	0,009
Fer forgé, recouvert d'oxyde magnétique	0,028

FORCE ÉLECTROMOTRICE, RESISTANCE ET CONSOMMATION IMPRODUCTIVE DES PRINCIPAUX COUPLES VOLTAÏQUES

(A. Mauri 1881)

COUPLES	Forces électromotr. à circuit ouvert volt	Forces électromotr. à circuit fermé volt	Résistance moyne ohm.	Consommation improductive mensuelle Zinc g.	Composé excitateur	
Daniell	1,079	0,98	5,0	14	SO^4Cu	53 g.
Mauri	1,150	1,05	6,5	0	—	0
Callaud	0,970	0,97	6,5	20	—	76
Siemens-Halske	0,970	0,98	7,0	6	—	22
Au sulfate de cuivre et soufre	1,34	1,25	4,0	0	—	0
Au sulfure de cuivre et soufre	1,1	0,95	4,0	0	—	0
Marié-Davy	1,5	1,35	7,0	5	SO^4Hg	22,5
Duchemin	1,6	1,4	7,0	6	Cl	65
Bacco	1,6	1,4	7,0	6	AzO^3H 10 g.	SO^4H^2 9 g.
Leclanché	1,4	1,1	4,0	1	O	
Salleron et Renoux	1,6	1,4	3,5	9	SO^4H^2 15 g.	ClO^3K 4,5 g
Bunsen	1,9	1,7	2,0	15	SO^4H^2 20 g.	AzO^3H 30 g.
Delaurier	2	1,7	3,0	10	$Cr^2O^7K^2$ 15 g.	SO^4H^2 35 g
A l'acide chromique (Mauri)	2,04	1,7	2,5	0	SO^4H^2	30 g.
Grenet	1,9	1,6	1,5	—		
Au chlorure d'iode	1,7	1,5	2,5	—	ClH	30 g.
A l'eau régale	1,25	1,15	1,0	Fer 25	ClH 50 g.	AzO^3H 28 g.
Au sulfate ferrique	1	0,92	4,0	4	AzO^3H 4,528	SO^4H^2 6 g
Gérardin-Ponci	1,05	0,92	7,0	4	Cl 4,5	

VARIATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE AVEC LA TEMPÉRATURE (F. LINDIG, 1864)

1° Les forces électromotrices sont variables avec la température pour certains éléments (le cuivre dans le sulfate de cuivre, le zinc dans le sulfate de zinc, le zinc non amalgamé dans le chlorure de sodium) et non variables pour d'autres (le zinc dans l'acide sulfurique);

2° Le sens de la variation n'est pas toujours le même; pour le cuivre, la f. é-m. diminue lorsque la température s'élève; pour le zinc non amalgamé, dans le chlorure de sodium, elle augmente;

3° La variation de la f. é-m. n'est pas toujours proportionnelle à la variation de la température entre 2 et 85°;

4° Conformément à ce qui résulte des nos 1 et 2, la f. é-m. de l'élément Daniell est variable lorsque le zinc plonge dans l'acide sulfurique étendu ou dans une solution de chlorure de sodium.

IV

FORCES ÉLECTROMOTRICES DIVERSES

FORCES ÉLECTROMOTRICES DU CHARBON ET DES METAUX DANS LEUR CONTACT AVEC L'EAU DISTILLÉE

(BECQUEREL, 1870)

Eau pure { Charbon (1)
Charbon

Pas de courant électrique.

Eau pure { Charbon (chauffé) —
Charbon +

On retire l'un des charbons, on le chauffe dans un tube de platine depuis 100° jusqu'au rouge, puis on le replonge dans l'eau. Le charbon est devenu négatif. Cet état négatif résulte de la propriété que possède le charbon, quand il a absorbé de l'air, de produire ensuite lentement de l'acide carbonique, action chimique qui rend le charbon négatif et l'eau positive.

(1) Cylindres en charbon provenant de la décomposition du sucre candi. Les produits hydrogénés contenus dans le charbon ont été enlevés par le chlore, puis le chlore par l'hydrogène, et dernier par l'eau bouillante.

$$\text{Eau pure} \left\{ \begin{array}{l} \text{Platine (1)} \\ \text{Platine} \end{array} \right.$$

Pas de courant électrique.

$$\text{Eau pure} \left\{ \begin{array}{l} \text{Platine} \\ \text{Platine} \end{array} \right.$$

Si l'on retire l'un des fils et qu'on l'expose à un courant d'hydrogène, il devient négatif, et positif avec l'oxygène. Le fil de platine étant exposé successivement à l'action des deux gaz devient négatif.

Si l'on expose un fil de platine à une température de 100° dans un tube chauffé au b. m. pendant quelques minutes, il devient négatif en prolongeant l'action calorifique, il prend l'état positif lors de son contact avec l'eau; retiré de l'eau, et chauffé pendant quelques instants un peu au-dessous du rouge, il devient encore négatif, puis positif quand il est chauffé au rouge blanc, refroidi et plongé dans l'eau distillée; chauffé pendant quelques instants dans l'eau distillée en ébullition, il perd assez fréquemment sa polarité.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer, d'après Becquerel, qu'en admettant les effets suivants :

1° La décomposition de la vapeur d'eau atmosphérique ou de l'eau sous l'influence du métal, à une température plus ou moins élevée;

2° Une différence dans le pouvoir d'absorption de l'hydrogène et de l'oxygène, suivant la durée de l'action calorifique. Lorsque cette action est prolongée hors du contact de l'eau, l'hydrogène se dégage, l'air est absorbé

(1) Barreaux de platine fondu provenant du même échantillon.

pendant le refroidissement, et le métal devient alors positif, lors de son contact avec l'eau par suite de l'action de l'oxygène.

L'or, le palladium et l'iridium se comportent à peu près comme le platine.

Acide azotique étendu	Eponge de platine (1)
	Eponge de platine

On les chauffe au rouge blanc, puis on plonge l'une d'elles, après refroidissement, dans l'acide nitrique et, quelques instants après, la seconde. L'éponge immergée la dernière est négative.

Avec l'acide azotique concentré il n'est guère possible de déterminer la f. é-m., à cause des changements rapides de direction de l'aiguille du galvanomètre.

Avec l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, l'effet est constamment inverse, c'est-à-dire que l'éponge immergée la dernière est toujours positive avec l'acide concentré, la f. é-m. est égale à environ 0,0131 volt.

Les effets sont les mêmes avec l'acide sulfurique pur, étendu de son volume d'eau. La f. é-m. est égale à 0,105 volt.

Avec l'ammoniaque, l'éponge de platine immergée la dernière est également positive et la f. é-m. est égale à 0,246 volt.

(1) Ces éponges ont été préparées en plongeant dans une solution de chlorure de platine deux fils du même métal, puis décomposant le chlorure de platine par la chaleur. On répète cette opération plusieurs fois.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DU PLATINE DANS SON CONTACT AVEC DE L'EAU ACIDULÉE OU ALCALINISÉE (GAUGAIN, 1869)

Eau acidulée	Lame de platine Lame de platine

Ces lames ayant séjourné quelque temps dans une liqueur acide, si l'on vient à retirer l'une d'elles, qu'on la lave à l'eau distillée et qu'on la remette dans le liquide, on constate qu'elle est devenue négative. E = 0,0136 volt.

Eau alcalinisée par KHO	Lame de platine Lame de platine

C'est la lame lavée et puis replongée dans la liqueur qui constitue le pôle positif.

On obtient des résultats identiques avec des lames de platine platinées.

On peut, par ce moyen, reconnaître par le sens du courant si une liqueur est neutre, acide ou alcaline, alors même qu'elle est assez étendue pour ne plus exercer d'action sur les papiers réactifs. Mais, dans ce cas, il faut se servir de deux électrodes en platine *non platinées*.

Il suffit d'essuyer le dépôt laissé sur ces lames par leur immersion dans l'eau acidulée ou alcalinisée pour les ramener à leur état primitif.

Suivant D. Macaluso (1873), la f. é-m. du platine plongé dans une solution d'acide chlorydrique, à laquelle on ajoute des traces de chlore libre, croît rapidement vers un maximum qui peut atteindre 0,6 à 0,7 volt.

Force électromotrice du platine platiné. Des expériences de Gaugain il résulte que le platine

platiné est plus électronégatif que le platine ordinaire sans dépôt. On peut constituer avec une lame de platine et une lame de platine platinée un couple dont la f. é-m. peut atteindre, au moment de l'immersion des lames, 0,25 volt.

FORCES ÉLECTROMOTRICES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'EAU SUR L'ACIDE SULFURIQUE A DIFFÉRENTS DEGRÉS D'HYDRATATION

(BECQUEREL)

Electrodes en platine.

Acide sulfurique +	Eau distillée —	Forces électromotrices
SO^4H^2, H^2O	Aq.	0,293 volt
$SO^4H^2, 2H^2O$	—	0,191
$SO^4H^2, 3H^2O$	—	0,171
$SO^4H^2, 4H^2O$	—	0,141
$SO^4H^2, 5H^2O$	—	0,119
$SO^4H^2, 6H^2O$	—	0,102
$SO^4H^2, 7H^2O$	—	0,095
$SO^4H^2, 8H^2O$	—	0,089
$SO^4H^2, 9H^2O$	—	0,085
$SO^4H^2, 10H^2O$	—	0,082

Electrodes en or.

Solution de potasse —	Eau distillée +	Forces électromotrices
$K^2O, 4H^2O$	Aq.	0,310 volt
$K^2O, 5H^2O$	—	0,217
$K^2O, 6H^2O$	—	0,201
$K^2O, 7H^2O$	—	0,181
$K^2O, 8H^2O$	—	0,165
$K^2O, 9H^2O$	—	0,154
$K^2O, 10H^2O$	—	0,143
$K^2O, 14H^2O$	—	0,133
$K^2O, 15H^2O$	—	0,132
$K^2O, 20H^2O$	—	0,125
$K^2O, 40H^2O$	—	0,122

FORCES ÉLECTROMOTRICES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'EAU SUR L'ACIDE AZOTIQUE A DIFFÉRENTS DEGRÉS D'HYDRATATION

(BECQUÉREL)

Electrodes en platine.

Acide azotique (+)	Eau distillée (−)	Forces électromotrices
Az^2O^5,H^2O	Aq.	0,424 volt
$Az^2O^5,2H^2O$	—	0,349
$Az^2O^5,3H^2O$	—	0,287
$Az^2O^5,4H^2O$	—	0,234
$Az^2O^5,5H^2O$	—	0,214
$Az^2O^5,6H^2O$	—	0,198
$Az^2O^5,7H^2O$	—	0,188
$Az^2O^5,8H^2O$	—	0,181

FORCES ÉLECTROMOTRICES PRODUITES PAR L'ACTION DES ACIDES HYDRATÉS SUR LES ALCALIS HYDRATÉS

(BECQUEREL)

Electrodes en or.

Acide azotique (+)	Solution de potasse (−)	Forces électromotrices (1)
$Az^2O^5,4H^2O$	$K^2O,4H^2O$	1,320 volt
$Az^2O^5,6H^2O$	$K^2O,6H^2O$	1,104
$Az^2O^5,8H^2O$	$K^2O,8H^2O$	1,164

(1) Il est à observer que la f. é-m. produite par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique sur la potasse n'est pas en raison directe de la chaleur dégagée par l'action de l'acide sulfurique et nitrique sur la potasse. En effet :

$2KHO + 2AzO^3,H + aq = 27,4$ cal. et $2KHO + SO^4H^2 + aq = 31,7$ cal. (D. T.)

Acide sulfurique (+)	Solution de potasse (−)	Forces électromotrices
$SO^3, 4H^2O$	$K^2O, 4H^2O$	0,768
$SO^3, 5H^2O$	$K^2O, 5H^2O$	0,686
$SO^3, 6H^2O$	$K^2O, 6H^2O$	0,613
$SO^3, 7H^2O$	$K^2O, 7H^2O$	0,590
$SO^3, 8H^2O$	$K^2O, 8H^2O$	0,537
$SO^3, 9H^2O$	$K^2O, 9H^2O$	0,501
$SO^3, 10H^2O$	$K^2O, 10H^2O$	0,471
$SO^3, 20H^2O$	$K^2O, 20H^2O$	0,435

ÉTAT ÉLECTRIQUE DE QUELQUES CORPS MIS AU CONTACT LES UNS DES AUTRES

L'acide azotique est positif avec	Acide chlorhydrique. — acétique. — azoteux. Solutions alcalines. — d'azotates. — de sulfates. — de chlorures neutres.
L'acide azotique est négatif avec	Acide sulfurique. — phosphorique.
L'acide phosphorique est positif avec	Acide chlorhydrique. — sulfurique. Solutions alcalines, salines.

FORCES ÉLECTROMOTRICES PRODUITES PAR L'ACTION DES DISSOLUTIONS SALINES, LES UNES SUR LES AUTRES, AINSI QUE CELLES RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'EAU SUR CES SOLUTIONS (1)

(BECQUEREL)

(1) Les appareils employés à ces recherches se composent :

1° D'un tube fêlé dont la fêlure n'a que quelques dix millièmes de millimètres d'ouverture et qui contient une des dissolutions ;

2° D'une éprouvette où se trouve l'autre dissolution. Dans chacune des dissolutions plonge une lame d'or ou de platine bien décapée et complètement dépolarisée.

I

	Etat électrique des couples		Forces électromotrices
1er couple	Sulfate d'ammonium.	—	0,066 volt
	Eau distillée.	+	
2e couple	Carbonate de sodium.	—	0;128
	Eau distillée.	+	
3e couple	Sulfate d'ammonium.	+	0,065
	Carbonate de sodium.	—	

Les deux premiers couples produisent deux courants en sens inverse; on aura pour la différence des forces électromotrices 0,128 – 0,066 = 0,062, valeur sensiblement égale à 0,065.

II

	Etat électrique des couples		Forces électromotrices
1er couple	Carbonate de sodium.	—	0,211 volt
	Azotate de cuivre.	+	
2e couple	Carbonate de sodium.	—	0,128
	Eau distillée.	+	
3e couple	Azotate de cuivre.	—	0,075
	Eau distillée.	+	

La somme des forces électromotrices des couples 2 et 3 provenant de deux courants dirigés dans le même sens, leur résultante est égale à leur somme, on a alors :

$$0{,}128 \text{ volt} + 0{,}075 \text{ volt} = 0{,}203 \text{ volt}$$

au lieu de 0,211 que donne la réaction directe des deux solutions l'une par l'autre.

III

	Etat électrique des couples		Forces électromotrices
1er couple	Sulfate d'ammonium.	+	0,027 volt
	Chlorure de baryum.	—	
2e couple	Sulfate d'ammonium.	—	0,066
	Eau distillée.	+	
3e couple	Chlorure de baryum.	—	0,036
	Eau distillée.	+	

Des courants obtenus avec les couples 2 et 3 étant dirigés en sens contraire, la résultante est donnée par leur différence, qui est égale à

$$0{,}066 \text{ volt} - 0{,}0363 \text{ volt} = 0{,}0297 \text{ volt}.$$

Becquerel déduit de ces expériences que :

Lorsqu'une dissolution saline neutre réagit sur une autre également, la force électromotrice résultant de cette réaction est égale à la somme ou à la différence des forces électromotrices produites dans la réaction de chacune des dissolutions sur l'eau de l'autre dissolution.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DÉGAGÉES PAR L'ACTION DES SOLUTIONS LES UNES SUR LES AUTRES (E. BECQUEREL)

LIQUIDES DU COUPLE		Electrode placée à l'extérieur	Électrode placée dans le vase poreux	Forces électromotrices en volts
Vase extérieur	Vase poreux			
Eau acidul. au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulf.	Solut. saturée de sulfate de cuivre	Platine +	Platine —	
— — —	Eau oxygénée (à 12 vol.).....	Platine —	Platine +	0,127
— — —	Sol. saturée de chlorure de platine	Platine —	Platine +	0,128
— — —	Acide azotique à 36° Baumé.....	Platine —	Platine +	0,340
— — —	Sol. d'acide chrom. (1 p. eau, 1 p. acid.)	Platine —	Platine +	0,472
— — —	Eau saturée de chlore à 14°.....	Platine —	Platine +	0,632
Solution de sulfate ferreux.....	Eau saturée de chlore à 14°.....	Platine —	Platine +	0,799
Acide chlorydrique pur et concent.	Acide azotique pur et concentré ..	Platine —	Platine +	0,892
Solution de potasse à 25 %.....	Acide azotique ordinaire.....	Platine —	Platine +	0,943
Sol. de persulf. de potassium à 5 %	Acide azotique ordinaire.....	Platine —	Platine +	1,232
Solution de potasse à 25 %.....	Acide azotique ordinaire..... ..	Or —	Or +	0,756
		Argent —	Argent +	0,756
		Charb. —	Charb. +	1,020

Si une lame de platine est mise dans de l'acide nitrique, et une autre dans une solution de potasse caustique qui est en contact avec l'acide au moyen d'un diaphragme poreux, aussitôt que la communication est établie, il y a un courant électrique assez marqué, l'alcali prend l'électricité négative, et l'acide l'électricité positive. Cependant, le même arrangement, en substituant l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ne produit qu'un très faible courant (Becquerel, 1838).

On peut, dans cette expérience, remplacer le platine par le fer, le cuivre et le zinc. Ainsi, si l'on plonge deux lames de même métal respectivement dans l'acide sulfurique et une solution de potasse, ou dans l'acide chlorhydrique et une solution de potasse, on peut observer un courant très prononcé et constant, mais beaucoup plus intense avec le zinc qu'avec les deux autres métaux : l'énergie augmente quand l'acide sulfurique est à moitié étendu d'eau. Dans ces expériences, la lame de zinc qui était dans l'acide, quoique beaucoup plus attaquée chimiquement que celle qui se trouvait dans l'alcali, prenait toujours de l'électricité positive, c'est-à-dire qu'elle représentait le cuivre d'une combinaison voltaïque ordinaire. De semblables phénomènes se présentent avec l'acide nitrique ; dans cet acide, le fer inactif, le fer passif, le zinc et le cuivre, prennent toujours l'électricité positive, par rapport aux mêmes métaux, dans la potasse ou dans les acides sulfurique et chlorhydrique (Grove, 1839).

Sur les forces électromotrices produites au contact des liquides séparés par des diaphragmes capillaires. — L'acide et la base étaient

mis en contact au moyen d'un diaphragme consistant, soit en un tube fêlé, soit en un tube fermé par du papier parchemin, soit enfin en un vase poreux. On a trouvé ainsi, avec tous les acides étendus (1 équivalent d'acide ou de base dans 2 litres d'eau) soumis à l'expérience, que la f. é-m. augmente d'abord assez rapidement, puis plus lentement, et finit, au bout d'un temps plus ou moins long, par atteindre un maximum, après quoi elle s'affaiblit de nouveau.

Ainsi l'on a eu :

	Minimum	Maximum	
Acide azotique + potasse	0,356 volt	0,636 volt	(au bout de 2 jours)
— sulfurique »	0,336	0,448	(au bout de 1 jour)
— chlorhydrique »	0,356	0,479	(après 5 heures)
— acétique »	0,283	0,316	—
— phosphorique »	0,178	0,254	—

Dégagement d'électricité produit au contact des solides et des liquides en mouvement (E. Becquerel, 1854). — Dans un vase cylindrique d'un diamètre de 15 cm. on plonge verticalement deux lames ou deux fils du métal sur lequel on veut opérer (platine, or, cuivre, zinc, fer, etc.); le vase est rempli de la dissolution qui sert à l'expérience. Une des lames est attachée à un bras de levier horizontal, qui reçoit, à l'aide d'un électro-moteur, un mouvement de rotation uniforme plus au moins rapide.

On trouve, en opérant de cette manière, qu'il se manifeste toujours un courant électrique entre deux lames de même métal ou de même substance conductrice et un liquide, que le métal soit inoxydable, comme le platine ou l'or, ou bien qu'il soit oxydable, comme le zinc et le fer, mais à des degrés différents ou dans différents sens.

Avec le platine l'effet est faible, tandis qu'avec le fer et le zinc l'action est assez énergique. Quant au sens du courant, il dépend de la nature de la substance : ainsi, une électrode en charbon, en platine, en or, en bismuth, prend l'électricité négative quand elle est en mouvement dans un liquide conducteur, l'électrode fixe prenant l'électricité positive; tandis qu'une électrode mobile en zinc, en fer, en plomb, en antimoine, prend l'électricité positive, la lame fixe de même métal s'électrisant négativement. Dans ces deux groupes de substances, celles qui précèdent sont plus fortement électriques que celles qui suivent. Quant au cuivre, il semble placé à la limite des deux classes de substances, par ce motif qu'il ne donne que des effets assez faibles et très variables.

Si, les lames étant fixes, on agite la dissolution de façon que les molécules liquides soient en mouvement autour de l'une d'elles, l'effet est le même que lorsque, le liquide étant fixe, la lame est mobile.

Il en résulte donc que deux lames de même métal et un liquide conducteur peuvent constituer un couple, pourvu que l'une des lames ou les molécules liquides qui la touchent soient en mouvement. Lorsqu'il s'agit d'un métal oxydable, celle qui est en mouvement se comporte comme si elle était moins attaquée par le liquide que la lame fixe; quand on opère avec le platine, le charbon ou un métal peu oxydable, la lame en mouvement se comporte comme si elle était plus attaquée par le liquide que l'autre.

Action des corps en poudre mélangés à la masse liquide dans laquelle les lames métal-

liques sont en mouvement. — Si dans le liquide excitateur on ajoute une certaine quantité de substance en poudre, de façon à constituer une bouillie épaisse, on trouve que le courant obtenu est plus ou moins énergique, suivant la nature de cette substance.

Ainsi l'addition de sable, de plombagine ou de fleur de soufre, n'augmente pas de beaucoup l'énergie du couple, tandis que le peroxyde de manganèse et surtout le charbon en poudre, préalablement calciné, augmentent de beaucoup les effets électriques du couple.

Avec deux lames de zinc, dont l'une est en mouvement, l'autre en repos, et en employant comme liquide excitateur une solution de sulfate de sodium, on obtient un courant d'une certaine intensité, laquelle s'accroît de beaucoup par l'addition d'une assez grande quantité de poudre de charbon de coke, de façon à former une bouillie épaisse. Le zinc en mouvement prend l'électricité positive, et la pâte de charbon l'électricité négative. $E = 0,123$ volt.

On obtient les mêmes effets en employant deux lames de platine dépolarisées. La lame qui tourne prend l'électricité positive, et la pâte de charbon l'électricité négative. Quand le mouvement de rotation de l'appareil cesse, on n'observe plus de courant.

Avec une pile composée de 10 couples zinc-zinc, sulfate de soude, pâte de charbon, et dont les disques en zinc ont 10 centimètres de diamètre, on a pu décomposer une solution d'iodure de potassium, une solution de sulfate de cuivre, mais pas l'eau acidulée. D'où il résulte que la f. é-m. de cette pile doit être au moins égale à 1,23 volt.

Lorsqu'on opère avec un couple zinc et platine, et que

le platine mobile est dans une solution de sulfate d cuivre séparé par un diaphragme du liquide dans leque est plongé le zinc fixe, alors l'effet électrique est l même que lorsque les deux électrodes du couple sont e repos. Dans ce cas, la dépolarisation de la lame de platine est obtenue par la réduction du cuivre, et le mouvement ne doit rien donner.

Lorsqu'on met à la fois en mouvement au milieu d'u liquide les deux électrodes d'un couple composé d métaux différents, on observe les effets suivants.

Si les électrodes constituant le couple ne sont pa attaquées par le liquide à l'état de repos, l'état électriqu est nul ; mais aussitôt qu'on les met en mouvement, o obtient un courant électrique dû à la différence de actions exercées sur elles.

Soit, par exemple, le couple charbon-platine et ea acidulée, à l'état de repos et après dépolarisation de électrodes. Ce couple ne donne pas de courant, mai vient-on à mettre en mouvement d'une manière régulière les électrodes plongeant dans le liquide, il se produit aussitôt un courant électrique dirigé de telle faço que le charbon prend l'électricité négative.

Si les électrodes constituant le couple sont inégale ment attaquées par le liquide, on obtient toujours, lor du mouvement simultané des deux lames, une augmentation dans l'intensité du courant obtenu quand le lames sont en repos. Dans ce cas, l'effet produit sur l lame négative est seul prédominant, et il importe pe que la lame positive soit en repos ou en mouvement car la dépolarisation est effectuée par l'oxydation d cette lame.

(Voir : **Piles à mouvement mécanique**, page 96).

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES COUPLES FORMES AVEC UN CYLINDRE DE ZINC AMALGAMÉ EXTÉRIEUR, PLONGEANT DANS L'EAU ACIDULÉE AU $\frac{1}{30}$ par SO^4H^2, ET UN CYLINDRE CONDUCTEUR PLONGEANT DANS LE DIAPHRAGME INTÉRIEUR ET TOURNANT AU MILIEU DE CHARBON, DE SABLE, OU D'UNE MATIÈRE RÉDUITE A L'ÉTAT DE PATE A L'AIDE D'UN LIQUIDE CONDUCTEUR (1).

(E. Becquerel, 1854)

Dans le vase extérieur		Dans le vase poreux		Forces électromotrices en volts
Cylindre métallique en repos	Liquide : Eau acidul. au $\frac{1}{30}$ par l'acide sulf.	Cylindre métallique en mouvement (20 tours par seconde)	PATE LIQUIDE	
Zinc Hg	Eau acidul.	Cuivre	Sable fin humecté d'eau acidulée au $\frac{1}{30}$	0,57
—	—	—	Pâte de peroxyde de manganèse à l'eau acidulée	1,00
—	—	—	Pâte de charbon de bois à l'eau acidulée.....	0,88
—	—	—	Pâte de charbon de coke au sulfate de sodium..	0,93
—	—	—	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée.....	0,99
—	—	—	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée.....	1,13
—	—	—	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée	0,98
—	—	Platine	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée.....	0,79
—	—	Charb. de corn.	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée.....	1,04
—	—	Fer	Pâte de charbon de coke au sulfate ferreux.....	0,57
—	—	Zinc Hg	Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée.....	0,17
—	—	—	Pâte de charbon de coke au sulfate de zinc.....	0,37

(1) Pour obtenir un mouvement régulier et continu, on a fait usage, dans ces expériences, d'un moteur électro-magnétique.

Le couple zinc fixe et fer mobile au milieu de la pâte de charbon et de sulfate ferreux est à remarquer, quoique sa puissance électromotrice soit faible, 0,57 volt; cependant, quand le cylindre est en repos, la déviation de la boussole est presque nulle.

Avec une électrode mobile en fer, au milieu du peroxyde de fer en pâte, les résultats sont à peu près les mêmes que sans le mouvement.

La f. é-m. du couple zinc fixe et platine mobile au milieu de la pâte de charbon de coke et eau acidulée est trois fois plus faible lorsque le platine ne tourne pas.

Si l'on remplace le platine par du cuivre, la f. é-m. du couple en mouvement n'est guère augmentée que de $\frac{1}{5}$.

La f. é-m. du couple zinc fixe et cylindre en cuivre mobile au milieu de la pâte de peroxyde de manganèse et eau acidulée, diminue de moitié lorsque le cuivre cesse de tourner.

Si l'on compare la quantité d'eau décomposée par une même pile, selon qu'elle est au repos ou en mouvement, on trouve que, lors du mouvement, l'effet de la pile est plus de sept fois plus considérable, ainsi que le montre le tableau suivant.

La pile se compose de 10 éléments formés de disques de zinc amalgamé et de cuivre de 10 cm. de diamètre, portés par un axe pouvant être mis en mouvement. Chaque couple plongeant dans une auge contenant le liquide excitateur.

Liquide contenu dans les auges de la pile	Etat des disques	Volume d'hydrogène dégagé en 20 minutes
Eau saturée de sulfate de sodium.	Repos	6,25
	Mouvement	46,75
Pâte de charbon de coke à l'eau acidulée	Repos	21,00
	Mouvement	136,00

FORCES ÉLECTROMOTRICES EN VALEUR ABSOLUE DE QUELQUES COUPLES

J. B. Baille (1881) a mesuré ces forces électromotrices en valeurs absolues, de telle sorte que, l'élément Daniell pris pour unité étant bien connu, le rapport des autres piles à cette unité puisse être donné très nettement par l'application des lois de Ohm, et être transformé en unités métriques ordinaires

	Unités		
	C. G. S	Ordinaires	
Couple de Volta	0,003281	0,0001048	»
— au sulfate de cuivre (1).	0,002880	0,0000920	maximum
— de Daniell	0,003564	0,0001138	moyenne
— de Leclanché	0,004438	0,0001417	maximum
— au chlorure de platine	0,004830	0,0001542	—
— de Bunsen	0,006039	0,0001928	moyenne

Les nombres de la deuxième colonne ont été obtenus en divisant ceux de la première par la racine carrée de $g = 980,88$, intensité de la pesanteur à Paris.

Ils représentent une certaine masse d'électricité; l'unité de masse électrique étant celle qui, agissant sur elle-même à 1 cm. de distance, se repousse avec une force à 1 g.

FORCE ÉLECTROMOTRICE PRODUITE AU CONTACT DU SANG ARTÉRIEL ET DU SANG VEINEUX, ET DE CHACUN DE CES SANGS AVEC DIVERS LIQUIDES (BECQUEREL)

On a opéré dans ces expériences avec les deux sangs défibrinés : l'un d'eux a été mis dans un tube fermé par

(1) Couple à un seul liquide, genre Callaud.

un bout avec du papier parcheminé rempli de sang artériel et plongé dans une éprouvette contenant du sang veineux. Dans chacun des deux sangs plongeait une lame de platine dépolarisée.

Positifs	Négatifs	Forces électromotrices
Sang artériel	Sang veineux.....	0,029 volt
Eau distillée.....	— artériel.....	0,161
—	— veineux.....	0,194
Sang veineux.....	Bile	0,092
— artériel	—	0,099
— —	Urine.....	0,121
— veineux.....	—	0,095
Jus de raisin	Sang artériel.....	0,123
Eau sucrée.....	—	0,125
Vin.....	—	0,092
Bouillon de bœuf....	—	0,056
Jus de raisin.....	Sang veineux.....	0,140
Eau sucrée	—	0,145
Vin.....	—	0,080
Bouillon de bœuf....	—	0,044
Eau distillée.....	Artère	0,221
—	Veine.....	0,155

Dans ces deux dernières expériences on a opéré sur le vivant.

Force électromotrice développée par le courant osseux. — Becquerel désigne par *courant osseux* le courant électrique observé quand on met en relation deux parties différentes d'un os.

On détermine la f. é-m qui produit le courant osseux, par exemple d'un animal nouvellement tué, au moyen de deux lames de platine dépolarisées et dont l'une est introduite dans la moelle, l'autre appliquée sur la surface, le tout plongé dans un vase contenant l'eau distillée.

La moyenne de plusieurs expériences montre que la f. é-m. qui produit le courant osseux est environ 0,5 volt.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT
(HAUKEL)

+	−	
Aluminium	zinc	0,125 volt
Zinc	étain	0,115
—	cadmium	0,120
—	plomb	0,220
—	antimoine	0,345
—	bismuth	0,360
—	mercure	0,405
—	fer	0,420
—	cuivre	0,500
—	or	0,550
—	argent	0,590
—	platine	0,615

D'après les expériences de Kohlraush et de Thomson, la f. é-m. de contact du cuivre et du zinc, est égale à 0,5 volt environ.

D'après Pellat, la f. é-m. de contact entre le zinc et le cuivre, peut varier entre les limites de 0,6 volt et 0,8 volt, suivant l'état physique des métaux ; elle ne descend guère au-dessous de 0,6 volt que si les métaux sont légèrement oxydés.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DUE AU CONTACT DES MÉTAUX
(PELLAT)

Zinc	argent	0,91 volt
—	platine	0,88
—	or	0,85
—	cuivre	0,68
—	fer	0,56
—	bismuth	0,49
—	nickel	0,47
—	antimoine	0,41
—	étain	0,25
—	plomb	0,15

MOYENNES EN VOLTS DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL DUES AU CONTACT : SOLIDES AVEC SOLIDES DANS L'AIR

(D'après AYRTON et PERRY) Température = 18°

Substances	Charbon	Cuivre	Fer	Plomb	Platine	Étain	Zinc	Zinc amalgamé	Laiton
Charbon	0	0,370	0,485*	0,858	0,113	0,795*	1,096	1,208*	0,414*
Cuivre	— 0,370	0	0,146	0,542	— 0,238	0,456	0,750	0,894	0,087
Fer	— 0,485*	— 0,146	0	0,401*	— 0,369	0,313*	0,600*	0,744*	— 0,064
Plomb	— 0,858	— 0,542	— 0,401*	0	— 0,771	— 0,099	0,210	0,357*	— 0,472
Platine	— 0,113*	0,238	0,369	0,771	0	0,690	0,981	1,125*	0,287
Etain	— 0,795*	— 0,456	— 0,313*	0,099	— 0,690	0	0,281	0,463	— 0,372
Zinc	— 1,096	— 0,750	— 0,600*	— 0,210	— 0,981	— 0,281	0	0,144	— 0,679
Zinc^{Hg}	— 1,208*	— 0,894	— 0,744	— 0,357*	— 1,125*	— 0,463	— 0,144	0	— 0,822*
Laiton	— 0,414*	— 0,414	0,064	0,472	— 0,287	0,372	0,679	0,822*	0

Les nombres sans astérisque ont été obtenus directement par l'expérience, ceux avec astérisque par le calcul; en se fondant sur l'hypothèse bien connue qu'il n'y a pas de force électromotrice dans un circuit composé de métaux tous à la même température.

Les nombres inscrits dans une colonne verticale, au-dessous du nom d'une substance, sont les différences de potentiel, en volts, entre cette substance et la substance portée sur la même ligne horizontale que le nombre, quand les deux substances sont mises en contact. Ainsi, le plomb est positif par rapport au cuivre, et la force électromotrice de contact est 0,542 volt.

Les métaux sont ceux du commerce; ils ne sont donc pas chimiquement purs.

Les auteurs font remarquer que la différence au contact entre le cuivre et le zinc, qu'ils ont trouvée exactement égale à 0,750 volt, est, lorsqu'on peut l'employer, un étalon de force électromotrice plus commode et plus digne de confiance même que l'élément étalon de Latimer-Clark. D'après les auteurs, il est très probable que, si on faisait des expériences quantitatives dans des gaz autres que l'air, on obtiendrait des résultats très différents (Extrait du *Traité d'Electricité* de Gordon).

Loi de Hoorweg (1880). — *Si dans une chaîne formée de différentes substances la somme des différences électriques n'est pas nulle, il se produit un courant galvanique.*

Hoorweg partage les corps en deux groupes :

1° Ceux dont la conductibilité croît avec la température *(diélectriques)* ;

2° Ceux dans lesquels la conductibilité décroît lorsque la température s'élève *(adiélectriques)*.

Loi : *Il se produit toujours un courant si la chaîne fermée renferme au moins une substance appartenant au premier groupe* (diélectriques).

A la suite d'un grand nombre d'expériences, Hoorweg arrive à cette conclusion que, dans le contact des métaux et des isolateurs, de même que dans le contact des corps diélectriques entre eux, il se produit une différence constante et permanente de potentiel.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE CONTACT DÉDUITES DES EXPÉRIENCES CALORIMÉTRIQUES COMPARÉES AUX FORCES ÉLECTROMOTRICES DÉDUITES DES MESURES ÉLECTROSCOPIQUES.
(PELLAT, 1880)

	D'après les mesures calorimétriques	D'après les mesures électroscopiques
Cuivre - fer.....	+ 0,0029 volt	+ 0,13 volt
— cadmium..	+ 0,0005	+ 0,61
— zinc.....	+ 0,0004	+ 0,80
— bismuth...	— 0,0219	+ 0,22
— antimoine.	+ 0,0055	+ 0,25

On voit qu'il n'y a aucun rapport ni dans les valeurs relatives, ni dans les grandeurs absolues des nombres

fournis par les deux modes de mesures; les signes mêmes peuvent différer. L'une des deux méthodes est donc à rejeter.

Les nombres de la première colonne sont tirés des expériences faites sur le phénomène Peltier par Leroux; ils sont d'accord avec les mesures relatives données par Edlund et avec une détermination absolue pour le couple fer - zinc par Bellati.

La différence que l'on observe dans le tableau serait due, d'après Pellat, à ce que le phénomène calorifique observé par Peltier correspond à la *différence* entre les travaux de deux forces, travaux voisins en grandeur absolue, et non au travail des forces électriques seulement, comme on l'a admis pour en déduire les forces électromotrices de contact.

Ainsi s'explique pourquoi les mesures calorimétriques fournissent des nombres 500 à 1000 fois plus faibles que les mesures électroscopiques.

Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact (Pellat, 1881). — 1° Deux métaux différents, réunis métalliquement, sont recouverts, dans l'état d'équilibre de couches électriques à des potentiels inégaux;

2° Cette différence de potentiel ne dépend que de la nature de la couche la plus superficielle du métal.

Elle change notablement quand la surface est écrouie par un traitement mécanique.

Dans ce cas, celle-ci devient toujours plus *positive*.

L'écrouissage superficiel diminuant spontanément et disparaissant avec le temps, la différence de potentiel revient à sa valeur première.

Elle est indépendante de l'état de poli ou de dépoli de la surface.

Des traces de substances étrangères, formant une couche d'une épaisseur assez faible pour être invisible, suffisent pour modifier profondément sa valeur ;

3° Elle dépend de la température, la partie chaude et la partie froide d'un même métal se comportant comme deux métaux dissemblables ;

4° La pression ou la nature du gaz entourant les métaux a une influence très nette, mais extrêmement faible sur sa valeur.

Les variations de différence de potentiel sont toujours en *retard* sur les variations de pression ou de nature du gaz qui les provoquent : elles n'en sont qu'une conséquence indirecte, due à une légère modification éprouvée par les surfaces métalliques; la valeur de la différence de potentiel paraît être, en réalité, indépendante du diélectrique gazeux ;

5° La différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux réunis métalliquement a la même valeur que la force électromotrice d'un élément de pile à un liquide formé par ces deux métaux, pourvu que la force électromotrice soit déterminée avant toute altération des surfaces métalliques baignées par le liquide; ces altérations se produisent très rapidement (1) ;

(1) On peut également dire :

Que la force électromotrice d'un élément de pile formé par deux métaux et un liquide (alcool) a la même valeur que la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent dans l'air ces deux métaux au contact.

Toutes les expériences que Pellat a faites sont venues confirmer cette loi ; elles ont porté sur les métaux suivants : or, cuivre, [illegible], zinc, plomb, argent, antimoine.

6° Il est extrêmement probable que la différence de potentiel observée entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux, réunis métalliquement, représente la différence de potentiel qui existe entre ces métaux.

Aucune raison, ni théorique, ni expérimentale, ne peut être invoquée contre l'existence d'une différence de potentiel entre deux métaux au contact;

7° Cette dernière quantité n'a aucun rapport avec la force électromotrice thermo-électrique mesurée par le phénomène Peltier;

8° Elle n'a qu'un rapport vague et éloigné avec la différence d'oxydabilité des métaux.

Origine de l'électricité développée au contact de deux métaux différents. — Exner (1880) a été conduit, par ses recherches sur la polarisation, à admettre que l'électricité, développée au contact de deux métaux, est due à la différence des actions chimiques exercées par le milieu ambiant sur ces deux métaux, et que cette quantité d'électricité est proportionnelle à la chaleur d'oxydation du métal comme dans les couples hydroélectriques.

Les valeurs numériques ont été calculées par l'auteur, en divisant la moitié de la chaleur de combustion du métal par la valeur calorifique de l'élément Daniell.

	Observé	Calculé
Zinc-platine	0,881 Dll.	0,879 Dll.
Cuivre-platine	[illegible]	0,383
Fer-platine	[illegible]	0,701
Argent-platine	[illegible]	0,062

La difficulté de mesurer c[illegible]re quantité permet de considérer ce résultat co[illegible]isant.

Pour étudier l'influence des différents milieux sur deux plaques d'un même métal, on emploie deux plaques d'argent dont l'une est appliquée à un tube de verre dans lequel circule un courant de chlore, l'autre est en contact avec l'air; les valeurs sont :

Observé	0,543
Calculé	0,540

Le dégagement d'électricité commence et cesse en même temps que l'action du chlore.

TABLEAU DONNANT LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL DES COUCHES ÉLECTRIQUES QUI RECOUVRENT DEUX LIQUIDES AU CONTACT

(E. Bichat et R. Blondlot, 1883)

Electrodes en platine. Dissolution normale de sulfate de sodium (1 partie en poids de sulfate de sodium et 24 parties en poids d'eau).

Température = 12° - 18°.

Eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ en volume.

Dissolution normale de sulfate de sodium	— 0,146 volt

Acide azotique ordinaire.

Dissolution normale de sulfate de sodium	— 0,677

Acide azotique ordinaire.

Eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ en volume	— 0,544

Acide chlorhydrique pur du commerce.

Dissolution normale de sulfate de sodium... — 0,575 volt

Dissolution de potasse (100 g. de potasse pure, et 500 g. d'eau.)

Dissolution normale de sulfate de sodium... + 0,052

Dissolution de potasse (300 g. de potasse pure et 500 g. d'eau).

Dissolution normale de sulfate de sodium... + 0,154

Dissolution de sulfate de zinc (300 g. de sulfate de zinc pur et 900 g. d'eau).

Dissolution normale de sulfate de sodium... sensiblement nulle

Dissolution saturée de sulfate de cuivre.

Dissolution normale de sulfate de sodium.... sensiblement nulle

Dissolution de sulfate de zinc (300 g. de sulfate de zinc pur et 900 g. d'eau).

Dissolution saturée de sulfate de cuivre..... sensiblement nulle

Dissolution normale de sulfate de sodium additionnée de $\frac{2}{10000}$ d'acide chromique).

Dissolution normale de sulfate de sodium.... sensiblement nulle

Dissolution d'hyposulfite de sodium (100 g. d'hyposulfite de sodium pur et 500 g. d'eau).

Dissolution normale de sulfate de sodium... sensiblement nulle

Dissolution de sulfate de sodium (100 g. de sulfate de sodium pur et 150 g. d'eau).

Dissolution normale de sulfate de sodium (100 g. de sulfate de sodium, 2400 g. d'eau } — 0,013

On voit que les acides et la potasse donnent des résultats de signes contraires par rapport à la dissolution de sulfate de sodium.

MOYENNES EN VOLTS DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL DUES AU CONTACT

Solides avec liquides et liquides avec liquides dans l'air (1)

(AYRTON et PERRY, 1878)

Température moyenne = 16°.

Mercure.

Charbon	0,092 volt
Cuivre	0,308
Fer	0,502
Platine	0,156

Eau distillée.

Charbon	0,01 à 0,17 volt
Cuivre	0,269 à 0,100
Fer	0,148
Plomb	0,171
Platine	0,285 à 0,345
Etain	0,177
Zinc	— 0,105 à + 0,156
Zinc^{Hg}	0,100
Laiton	0,231
Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°	0,043
Solution de sulfate de zinc saturée à 15°	0,164

(1) Tous les liquides et sels employés étaient chimiquement purs; es solides, au contraire, n'étaient que commercialement purs. Les nombres inscrits en regard de la substance sont les différences de

Solution d'alun saturée à 16°,5.

Cuivre	— 0,127 volt
Fer	— 0,653
Plomb	— 0,139
Platine	— 0,246
Etain	— 0,225
Zinc	— 0,536
Laiton	— 0,014

Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°.

Cuivre	0,070 volt
Eau distillée	— 0,043
Solution saturée de sulfate de zinc à 15°,3	+ 0,095
1 partie d'eau distillée et 3 parties de solution saturée de sulfate de zinc	0,102

Solution de sulfate de cuivre D = 1,087 à 16°,6.

Cuivre	0,103 volt
Solution de sulfate de zinc D = 1,125 à 16°,9	0,090

Solution de chlorure de sodium D = 1,18 à 20°,5.

Cuivre	— 0,475 volt
Fer	— 0,605
Plomb	— 0,267
Platine	— 0,856
Etain	— 0,334
Zinc	— 0,565
Laiton	— 0,435

potentiel en volts entre cette substance et la substance placée
tête du tableau. Ainsi, le platine est positif par rapport au r
cure, et la différence de potentiel due au contact est de 0,156 v
Le platine est également positif par rapport à l'eau distillée, n
la différence de potentiel est de 0,285 à 0,345.

Solution de chlorure d'ammonium saturée à 15°,5.

Cuivre	— 0,396 volt	
Fer	— 0,652	
Plomb	— 0,189	
Platine	— 0,057	(— ?)
Etain	— 0,364	
Zinc	— 0,637	
Laiton	— 0,348	

Solution de sulfate de zinc saturée à 15°.3.

Zinc	— 0,430 volt
Zinc^{Hg}	— 0,284
Eau distillée	— 0,164
Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°	— 0,095

Solution de sulfate de zinc D = 1,125 à 16°,9.

Zinc	— 0,238 volt

Mélange composé d'une partie d'eau distillée et d'une partie de solution saturée de sulfate de zinc.

Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°	— 0,093 volt

Mélange composé d'une partie d'eau distillée et de trois parties de solution saturée de sulfate de zinc.

Zinc	— 0,444 volt
Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°	— 0,102

Eau distillée avec une petite trace d'acide sulfurique.

Zinc	— 0,241 volt

Eau distillée avec un cinquième pour cent d'acide sulfurique.

Zinc	— 0,289 volt

Eau distillée avec un tiers pour cent d'acide sulfurique.

Zinc ..... — 0,312 volt

Mélange composé de 200 g. d'eau distillée et de 10 g. d'acide sulfurique concentré.

Zinc..... — 0,344 volt

Mélange composé de 100 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Charbon..... — 0,035 volt environ
Zinc^{Hg}..... — 0,358

Mélange composé de 50 g. d'eau distillée et de 10 g. d'acide sulfurique concentré.

Zinc^{Hg}..... — 0,429 volt

Mélange composé de 100 g. d'eau distillée et 500 g. d'acide sulfurique concentré.

Charbon..... ..... + 0,01 à 0,3 volt
Plomb..... — 0,120
Etain..... — 0,250
Laiton..... + 0,016

Acide sulfurique concentré.

Charbon.....	0,55 à 0,85 volt
Cuivre.....	1,113
Plomb.....	0,720 à 1,252
Platine.....	1,600 à 1,300
Zinc^{Hg}.....	0,848
Eau distillée.....	1,298
Solution d'alun saturée à 16°,5	1,456
Solution de sulfate de cuivre saturée à 15°.....	1,269
Solution de sulfate de zinc saturée à 16°9 D = 1,25.....	1,699

Acide azotique concentré.

Platine	0,672 volt

Pâte de sulfate mercureux.

Mercure	0,475

Les tables précédentes permettent de calculer les forces électromotrices des éléments usuels; il suffit de faire la somme algébrique des différences de potentiel aux divers contacts. Ainsi :

Elément Daniell.

Cuivre et solution saturée de sulfate de cuivre.	+ 0,070
Solution saturée de sulfate de cuivre et solution saturée de sulfate de zinc	— 0,095
Solution saturée de sulfate de zinc et zinc	+ 0,430
Zinc et cuivre (1)	+ 0,750
	1,155 volt

Elément de Grove.

Cuivre et platine (2)	+ 0,238
Platine et acide azotique fort	+ 0,672
Acide azotique fort et acide sulfurique très dilué	+ 0,078
Acide sulfurique très dilué et zinc	+ 0,241
Zinc et cuivre	+ 0,750
	1,979 volt

Becquerel (1870) a fait remarquer toutefois que, lorsque le platine et l'or sont dépolarisés complètement, en prenant les précautions nécessaires, ils ne donnent lieu à aucun courant quand, étant en rapport avec un galva-

(1) et (2) Voir la page 352.

nomètre, on les plonge dans l'eau distillée, contrair ment à l'opinion de quelques physiciens.

Cette propriété confirme la théorie électrochimique d la pile généralement adoptée, et que Becquerel a subst tuée depuis longtemps à la théorie du contact.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DIFFÉRENCE ÉLECTRIQU ENTRE UN LIQUIDE ET UN MÉTAL EN CONTACT

(E. Bichat et R. Blondlot, 1883)

Nature du couple	Pression	Forces électromotric E
Cuivre-platine, sulfate de cuivre	100 atmosphères	0,001 volt
Argent-platine, azotate d'argent	— —	0,0005
Cuivre-platine, eau	— —	0
Argent-platine, eau	— —	0

Les valeurs de la troisième colonne du tableau expri ment l'augmentation de f. é-m. du couple sous l'influenc de la pression.

Soit x la f. é-m. du couple à la pression atmosphé rique, x' la f. é-m. de ce même couple à la pression d 100 at. $x' - x = E$ représentera la f. é-m. due à la pres sion.

V

POLARISATION

POLARISATION PAR L'HYDROGÈNE

(RAOULT, 1863)

L'élément de Smée fonctionnant seul est celui qui a paru le plus propre à l'étude de la polarisation par l'hydrogène. Pour plus de constance, on a séparé les métaux par une cloison poreuse et on a renouvelé à chaque expérience l'acide du côté du platine.

I. *Influence de l'air dissous dans l'eau.*

Pôle négatif	Pôle positif	F. é-m.
Zinc^{Hg} dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Platine dans acide sulfurique étendu de 10 fois son poids d'eau et exposé à l'air depuis deux jours.....	0,74 volt
—	Platine dans acide sulfurique précédent privé d'air par l'ébullition.....	0,64
—	Platine dans acide sulfurique précédent chargé d'hydrogène....	0,63

II. *Influence des impuretés.*

Pôle négatif	Pôle positif.	F. é-m.
Zinc^{Hg} dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Platine dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ bouilli :	
	Au commencement de l'action...	0,64 volt
	Après un quart d'heure d'action.	0,63
—	Platine dans acide sulfurique précédent auquel on a ajouté $\frac{1}{7}$ de son volume de sulfate de zinc concentré :	
	Au commencement de l'action...	0,62
	Après un quart d'heure d'action.	0,57
	Après une demi-heure d'action..	0,53
Zinc^{Hg} dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Platine dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, contenant des traces à peine sensibles de sulfate de cuivre :	
	Au commencement de l'action..	0,61 volt
	Après un quart d'heure d'action.	0,56
	Après une demi-heure d'action..	0,56

(Dans toutes ces expériences, le dégagement de l'hydrogène est rapide).

III. *Influence du degré de concentration de l'acide.*

Pôle négatif		Pôle positif		F. é-m.
Zinc^{Hg} dans ac. sulf. au	$\frac{1}{10}$	Platine dans ac. sulf. au	$\frac{1}{10}$	0,64 volt
—	$\frac{1}{100}$	—	$\frac{1}{10}$	0,65
—	$\frac{1}{10}$	—	$\frac{1}{100}$	0,62

IV. *Influence de la température.*

Température	Force électromotrice du couple Zinc-platine (couple de Smée)	Zinc-cuivre (couple Wollaston)
10°	0,66 volt	0,56 volt
40°	0,68	0,62
80°	0,72	0,70
100°	0,74 (?)	0,73 (?)

(A la température de l'ébullition, la f. é-m. est variable ; c'est pourquoi les derniers nombres sont signalés comme douteux).

V. *Influence de l'intensité du courant.*

La polarisation par l'hydrogène augmente avec l'intensité du courant, mais seulement jusqu'à une certaine limite qu'elle ne dépasse pas et qui correspond à un dégagement bien marqué de gaz.

VI. *Influence de l'étendue du platine.*

Lorsqu'on augmente la surface du platine, par rapport à celle du zinc, la f. é-m. augmente ; l'augmentation est en raison inverse de la quantité de gaz dégagé par minute et par centimètre carré.

VII. *Influence du mouvement du platine.*

Lorsqu'on agite le platine et que le dégagement de l'hydrogène est fort, la f. é-m., dans un liquide aéré, grandit, mais dans un liquide purgé d'air il n'y a pas de variation.

Cette remarque, ainsi que le fait observer Raoult, a déjà été faite par Joule.

VIII. *Influence de l'acide qui baigne le métal négatif.*

La polarisation du platine par l'hydrogène se conserve à peu près la même dans les différents acides.

IX. *Influence de l'état de la surface et de la nature du pôle positif.*

Dans le tableau suivant, les métaux du pôle positif plongent dans l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ privé d'air.

Pôle négatif		Pôle positif	Forces électromotrices Avant la polarisat.	Forces électromotrices Pendant la polarisat.
Zinc^{Hg} dans ac. sulf.	$\frac{1}{10}$	Platine poli.....	1,66 volt	0,63 volt
—		Platine rayé.....	1,63	0,64
—		Platine platiné....	1,65	0,63
—		Argent platiné.....	1,50	0,60
—		Or.....	1,64	0,57
—		Cuivre poli.....	1,00	0,55
—		Cuivre rayé.....	1,00	0,56
—		Cuivre galvanique rugueux.....	0,99	0,56
—		Fer.....	0,61	0,53
—		Cuivre amalgamé.	1,03	0,032
—		Mercure.....	1,18	0,010

TABLEAU COMPARÉ DES VALEURS TROUVÉES POUR LA POLARISATION DE L'HYDROGÈNE PAR DIVERS AUTEURS

	Polarisation par l'hydrogène (L. S.)	(B.)	(R.)
Platine.....	1,56 volt	0,82 volt	1,03 volt
Or	»	0,90	1,07
Cuivre.....	0,97	0,50	0,45
Mercure.....	1,88	0,74	1,17

(L. S.) Lenz et Saweljev.

(B) E. Becquerel.

(R) Raoult.

Les valeurs de Raoult ont été obtenues en prenant la différence des nombres qui lui correspondent dans le tableau précédent.

POLARISATION PAR LE CHLORE

(RAOULT, 1863)

Pôle négatif	Pôle positif	Forces électromotrices pendant la polarisation	Forces électromotrices avant la polarisation
Zinc dans chlorure de zinc concentré	Platine dans acide chlorhydrique concentré pur	1,84 volt	1,48 volt
—	Platine dans acide chlorhydriq. saturé de chlore	2,15	1,95
—	Charbon.....	2,21	1,95
Cuivre, chlorure de cuivre	Charbon.....	1,15	0,88
Cuivre, sulfate de cuivre	Charbon..... ..	1,12	0,84
— Platine, acide chlorhydrique pur..... + Platine, couvert de Cl gazeux, acide chlorhyd. chloré...			0,73

POLARISATION DES ÉLECTRODES PAR LE CHLORE ET L'HYDROGÈNE

(D. MACCALUSO, 1874)

I — *Polarisation par le chlore.*

1° La f. é-m. qui se développe entre deux plaques de platine plongeant, l'une dans de l'acide chlorhydrique pur, l'autre dans de l'acide chlorhydrique renfermant du chlore libre, n'est pas constante, mais croît graduellement avec le temps jusqu'à un maximum;

2° Cette f. é-m. croît avec la quantité de chlore libre, jusqu'à une valeur déterminée, environ 0,67 volt, qu'elle ne dépasse guère;

3° Si l'immersion de la plaque de platine dans la dis-

solution acide précède l'addition du chlore, la f. é-m. augmente rapidement dès que cette addition commence; elle croît à peu près proportionnellement aux quantités de chlore ajoutées, et tend graduellement à un maximum;

4° Si, au contraire, la plaque de platine est plongée dans une dissolution contenant déjà du chlore, la f. é-m. ne croît d'abord que lentement par l'addition des premières gouttes de la dissolution de chlore, et ce n'est que peu à peu que l'augmentation de la f. é-m. reprend la marche décrite au n° 3;

5° Le chlore développé sur une plaque de platine par le courant galvanique possède une f. é-m. (négative) plus marquée que le chlore préparé par le procédé ordinaire;

6° La f. é-m., développée entre une plaque de platine chargée de ce chlore actif et une autre chargée de chlore ordinaire, est égale au plus à 0,5 volt, tandis que la f. é-m. qui se manifeste entre une plaque chargée de chlore ordinaire et une plaque de platine pur plongeant dans l'acide chlorhydrique, est égale à 0,67 volt.

7° La polarisation par le chlore électrolytique atteint plus rapidement un maximum dans des dissolutions étendues d'acide chlorhydrique que dans des dissolutions concentrées, mais dans les dissolutions très étendues la valeur absolue de ce maximum est indépendante du degré de concentration. Un degré trop élevé de concentration empêche la polarisation, par le chlore électrolytique, d'atteindre son maximum;

8° Dans l'acide chlorhydrique concentré, la polarisation par le chlore électrolytique diminue plus rapidement après l'interruption du courant polariseur que

dans l'acide étendu. La présence d'une plus grande quantité d'acide chlorhydrique détermine donc un retour plus rapide du chlore actif à l'état de chlore ordinaire ;

9° Par une élévation de température comprise entre 17° et 100°, la polarisation du platine chargé de chlore ordinaire diminue d'une quantité égale seulement à 0,607 volt, tandis que, entre 16° et 93°, la polarisation du platine chargé de chlore actif subit une diminution beaucoup plus considérable et égale à 0,484 volt.

II — *Polarisation par l'hydrogène.*

La f. é-m. qui se développe entre deux plaques de platine plongeant toutes deux dans de l'acide chlorhydrique, et dont l'une est pure, l'autre chargée d'hydrogène produit chimiquement, oscille entre 0,67 volt et 0,75 volt, suivant le degré de concentration de l'acide. Elle est d'autant plus petite que l'acide est plus concentré.

Cette f. é-m. est beaucoup plus grande lorsque l'hydrogène condensé à la surface de l'électrode a été développé par voie électrolytique, elle atteint alors 1,01 volt au lieu de 0,73 volt. Un degré de concentration trop élevé de la solution chlorhydrique empêche la formation de l'hydrogène actif qui produit cette f. é-m. plus grande.

On obtient des résultats tout à fait analogues en employant des électrodes en charbon au lieu d'électrodes en platine. Seulement, dans ce cas, la polarisation tend à son maximum tout de suite après la fermeture du courant électrolyseur.

POLARISATION PAR L'OXYGÈNE
(RAOULT)

L'électrolyte est une dissolution de sulfate de cuivre concentrée ; l'électrode négative est une grande lame de cuivre, et l'électrode positive un fil de platine de 1 cm² de surface environ ; la pile décomposante est une pile de Bunsen.

Influence du temps.

Nombre des éléments	Dégagement d'oxygène	Forces électromotrices après 1 minute	5 minutes	15 minutes	1 heure
1.....	Très faible....	0,980 volt	1,01 volt	1,08 volt	1,15 volt
2.....	Fort.....	1,76	1,78	1,79	1,80
5.....	Très fort.....	1,77	1,78	1,80	1,80
10.....	Tumultueux..	1,78	1,79	1,78	1,76

Si l'électrode positive plonge dans un petit vase poreux, la polarisation augmente davantage.

Influence de la température.

Nombre des éléments	Température de l'électrolyte	Forces électromotrices
5	80°.....	1,41 volt
—	60	1,53
—	40	1,66
—	20	1,76
—	10	1,78

Il résulte donc que la polarisation du platine par l'oxygène diminue beaucoup quand la température s'élève.

Cette diminution a également lieu au sein de l'azotate de cuivre ; elle est d'environ 0,05 volt par degré centigrade.

Influence de l'étendue de l'électrode positive.

Surface immergée du platine	Quantité approximative d'oxygène dégagé par minute et par centimètre carré	Forces électromotrices
28 cm²	0,1 cm³	1,51 volt
14	0,2	1,60
7	0,3	1,71
1	1	1,80
0,1	5	1,77

Ainsi, quand le dégagement de l'oxygène est tumultueux, la polarisation de l'électrode positive varie fort peu avec ses dimensions.

Influence de l'intensité du courant.

L'électrode positive étant un fil de platine de 1 cm² de surface, on a :

Température du sulfate de cuivre	Nombre des éléments	Centimètres cubes d'oxygène dégagés par minute	Forces électromotrices
7°	1	Très faible	1 volt.
7	2	0,4 cm³	1,60
7	4	0,6	1,78
9	10	1,7	1,79
15	20	3,1	1,75

Ainsi, la polarisation par l'oxygène croît avec le nombre des éléments jusqu'à ce que le gaz dégagé soit de $\frac{1}{2}$ cm³ par minute et par cm² environ.

Influence de l'état de la surface du platine.

Nombre des éléments	Forces électromotrices		
	Lame polie	Lame rayée	Lame platinée
1	0,97 volt	0,93 volt	0,99 volt
2	1,75	1,73	1,73
5	1,78	1,78	1,78
10	1,76	1,78	1,78

D'où il résulte que la polarisation *maxima* est indépendante de l'état de la surface du platine.

Influence de la nature de l'électrode positive.

Métal polarisé par l'oxygène	Force électromotrice maxima
Platine	1,78 volt
Charbon	1,73
Or	1,83

Influence du mouvement de l'électrode positive.

Si on agite le platine, la polarisation diminue ; la diminution est d'autant plus grande que le dégagement de gaz est plus faible.

Influence de la nature du liquide baignant l'électrode négative.

L'électrode positive est un fil de platine plongeant dans un petit vase poreux rempli de sulfate de cuivre concentré; l'électrode négative est une large lame de métal plongeant dans un sel réductible de ce métal. Le courant est donné par 3 éléments de Bunsen.

Pôle positif	Pôle négatif	F. é-m. maxima
Platine couvert d'oxygène dans sulfate de cuivre concentré	Azotate d'argent, argent	1,35 volt
—	Azotate de cuivre, cuivre	1,72
—	Sulfate de cuivre, cuivre	1,78
—	Acétate de plomb, plomb	2,27
—	Sulfate de zinc, zinc	2,28
—	Ac. azotique concentré, platine	1,06

Influence du liquide baignant l'électrode positive.

L'électrolyte est divisé en deux compartiments par un diaphragme poreux. D'un côté on met une lame de cuivre dans du sulfate de cuivre, et de l'autre un fil de platine dans les dissolutions diverses.

Electrolytes Pôle négatif	Electrolytes Pôle positif	Forces électromotrices avant la polarisation	Forces électromotrices pendant la polarisation
Cuivre dans sulf. de cuivre concentré	Platine dans azotate de cuivre concentré.....	0,45 volt	1,83 volt
—	Le même, étendu de 7 v. d'eau.....	0,43	1,80
—	Sulf. de cuivre concentré	0,30	1,78
—	Le même, après dégagement d'oxygène pendant 1 jour.....	1,08	1,83
—	Sulfate de cuivre concentré + 7 v. d'eau.....	0,30	1,70
—	Sulfate de zinc concentré	0,20	1,82
—	Sulfate de potassium concentré.....	0,086	1,78
—	Acide sulfur. concentré..	»	2,05
—	Acide sulfurique + 10 v... d'eau.....	0,54	1,78
—	Le même, après dégagement d'oxygène pendant 1 jour.....	1,24	1,83
—	Acide sulf. + 500 v. d'eau..	0,48	1,66
—	Acide azotique concentré	0,83	1,80
—	Acide azot. + 5 v. d'eau..	0,70	1,81
—	Potasse dans 12 fois son poids d'eau.....	0,19	0,95

Polarisation par l'ozone. — Schœnbein (1840) a observé que des lames de platine ou d'or soumises à l'action de l'ozone se polarisaient très fortement, de façon à être négatives par rapport à d'autres lames plongées préalablement dans l'oxygène pur.

Les métaux oxydables, à l'exception du cuivre, ne présentent pas ces effets.

Changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène ou l'hydrogène. — R. Koch (1879) a observé que, lorsque du platine frotte contre du verre sous de l'eau acidulée, il suffit de relier le platine au pôle positif d'une pile, de le polariser par l'oxygène, pour augmenter le frottement.

Il en est de même du palladium.

Pour le platine, on a trouvé que le frottement augmentait par l'effet de la polarisation, dans le rapport de 2 à 3.

L'or, à 18 carats, n'a rien donné.

Krouchkoll (1880) a trouvé que la polarisation par l'hydrogène agit en sens inverse de celle de l'oxygène.

K. Waitz (1883), en employant des lames de platine, de nickel et d'or, immergées dans diverses solutions, salines, acides ou alcalines, a constaté qu'en général la polarisation par l'hydrogène diminue le frottement, que la polarisation par l'oxygène l'augmente, et que le frottement varie d'une manière continue avec la f. é-m. de polarisation. La variation du frottement n'est pas due à ce que des gaz se dégagent à la surface du platine, car le phénomène a lieu avec des f. é-m. trop faibles (0,03 à 0,49 volt) pour décomposer l'électrolyte ; elle ne paraît pas due non plus à l'occlusion des gaz dans le métal, car la durée de la polarisation est indifférente.

Waitz a constaté en outre que le coefficient de frottement entre l'eau et le métal n'est pas altéré par la polarisation de la lame métallique.

Polarisation des électrodes. — Lois de Lenz et de Saweljev :

1° La polarisation des lames qui servent d'électrodes n'a lieu qu'autant qu'il se dégage des gaz sur leur surface ;

2° La polarisation qui résulte de la décomposition d'un liquide entre deux électrodes est la somme de la polarisation produite sur chaque électrode ;

3° La polarisation et les forces électromotrices, dans chaque auge du circuit où il y a décomposition, se somment chacune avec son signe dépendant du sens dans lequel elle agit.

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE POLARISATION
(Unité arbitraire (1))

Platine dans l'oxygène	2,49
Platine dans le chlore	0,00
Graphite dans l'oxygène	1,33
Or dans l'oxygène	2,71
Platine dans l'hydrogène	3,67
Zinc —	0,90
Cuivre —	2,30
Etain —	1,55
Fer —	0,48
Mercure —	4,37
Cuivre dans l'oxygène	0,69

(1) L'unité de courant était celle qui déviait de 1° l'aiguille du galvanomètre ; l'unité de résistance, celle de 1 tour de rhéostat ; l'unité de force électromotrice, celle qui produisait avec la résistance 1 le courant 1.

TABLEAU COMPARATIF DE LA FORCE DE POLARISATION ET DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE D'UNE LAME DE PLATINE EN CONTACT AVEC L'IODE, LE BROME, LE CHLORE, L'HYDROGÈNE ET L'OXYGÈNE.

(BEETZ, 1854)

	Polarisation	Forces électromotrices
Iode	3,59 (1)	3,36 (2)
Brome	6,89	6,96
Chlore	10,58	10,10
Hydrogène	19,08	17,89
Hydrogène et chlore réunis	28,83	27,99
Oxygène	24,4	3,42

La force de polarisation du platine et oxygène diffère beaucoup de la f. é-m.

Cette grande différence doit tenir, suivant Beetz, à ce qu'il y a production d'ozone dans le cas de la polarisation et que l'ozone est encore plus négatif que le chlore, tandis que, dans la batterie à gaz qui donne la mesure de la f. é-m., l'oxygène n'est point ozonisé ou ne peut l'être qu'en trop minime proportion pour affecter notablement le résultat de l'expérience.

Comme l'on voit, Beetz a trouvé que la f. é-m. de polarisation du platine dans du chlore est assez considérable. Si Lenz et Saweljev (voir la page 377) ont trouvé que la f. é-m. de polarisation du platine dans du chlore est nulle, cela est dû, suivant Beetz, à ce que le platine, dans leurs expériences, était attaqué par lechlore et formait un chlorure qui se dissolvait.

Polarisation galvanique du platine dans l'eau. La f. é-m. de polarisation croît en même temps que celle du courant principal jusqu'à un certain maximum.

(1) et (2) Il n'est pas indiqué la valeur de ces unités (voir : *Annales de Poggendorff*, tome XC).

D'après les différents auteurs, la valeur de ce maximum varie de 1,6 à 2,7 volts.

Suivant F. Exner (1878), si l'on emploie des électrodes à la Wollaston et de l'eau distillée parfaitement purgée d'air, on constate facilement que la f. é-m. de polarisation est constamment égale à la f. é-m. du courant primaire, jusqu'au moment où cette dernière équivaut à 2,19 volts. A partir de ce point la f. é-m. de polarisation reste constante bien que l'intensité du courant primaire aille en croissant.

Avec les mêmes électrodes à la Wollaston et de l'eau acidulée, le maximum est sensiblement le même que précédemment (2,22 volts); mais il n'est obtenu que pour une intensité beaucoup plus grande du courant primaire. Il en est de même lorsqu'on remplace les électrodes à la Wollaston par des lames de platine. Dans ce cas, le maximum est plus faible : il est seulement de 2,062 volts. Dans les mêmes circonstances la f. é-m. de polarisation, qui était de 2,062 volts pour de l'eau purgée d'air, tombe à 1,54 volt lorsque l'eau contient de l'air en dissolution.

Suivant Wiedemann (1855), on peut ramener à deux principales les diverses opinions émises par les physiciens sur la polarité des électrodes :

1° L'action chimique ;

2° Un état électrique particulier que prennent, sous l'influence des courants, les conducteurs solides ou liquides, état qu'ils conservent quand le courant a été interrompu, et il paraît bien démontré que si la polarité des électrodes est la conséquence nécessaire d'un courant électrique, elle n'indique pas toujours une décomposition chimique.

Transmission du courant dans l'eau quand les dimensions des électrodes de platine ne sont pas égales (Slouguinoff, 1880). — Deux électrodes de platine, dont l'une est formée d'un fil, l'autre d'une lame de 64 cm², sont plongées dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique. Quand le courant marche du fil à la lame dans le liquide, son intensité est plus grande que dans la direction contraire. Ce phénomène dépend de la variation de f. é-m. de polarisation. Ce qui prouve que la polarisation est moins considérable quand l'hydrogène se dégage sur la lame. Par conséquent, lorsque la surface des lames augmente, la f. é-m. de polarisation par l'hydrogène diminue beaucoup plus que celle par l'oxygène.

Deux lames de platine polarisées par l'hydrogène, et plongeant dans l'eau acidulée, produisent un courant dont la direction change plusieurs fois.

Deux lames chargées par l'oxygène produisent un courant de sens invariable, mais de faible durée.

Influence de l'agitation de l'eau le long des surfaces de platine polarisées (H. Helmholtz, 1881). Il y a à distinguer le courant primaire et le courant d'agitation. Selon que l'électrode agitée est cathode ou anode de ce dernier, celui-ci est dit *cathodique* ou *anodique* :

1° Lors d'un fort courant primaire cathodique, le courant d'agitation est de même sens ;

2° Lors de courants primaires anodiques ou cathodiques faibles, les courants d'agitation sont anodiques, sauf une exception ;

3° La charge par l'hydrogène des couches superfi-

cielles du platine favorise en général le sens anodique;

4° Entre deux électrodes semblablement traitées, on a, en général, des courants d'agitation anodiques.

Les courants d'agitation ne peuvent provenir de l'accélération des modifications produites par la polarisation.

Sauf une complication due à des changements de résistance, une électrode riche en hydrogène donne des courants d'agitation cathodiques ; une électrode médiocrement chargée de forts courants anodiques, une électrode pauvre en hydrogène, de faibles courants anodiques.

POLARISATION GALVANIQUE DE QUELQUES MÉTAUX
(SLOUGUINOFF, 1878)

Un seul élément polarisant de Poggendorff produit une polarisation des électrodes en aluminium de 1,243 volt ; quatre éléments, une polarisation de 4,147 volts, et huit éléments 7,06 volts.

La f. é-m. de la polarisation du bismuth est 1,425 volt avec un élément polarisant de Poggendorff: 4,752 volts avec quatre éléments, et 7,992 volts avec sept éléments.

Slouguinoff a déterminé également la f. é-m. maxima des corps suivants :

Cuivre galvanoplastique	0,56 volt
Cadmium	0,13
Charbon	2,46
Plomb	2,59

F. Kohlrausch a démontré expérimentalement que des courants alternatifs, se succédant rapidement, ne pro-

duisent aucune polarisation dans une cellule électrolytique, pourvu que les électrodes soient suffisamment grandes.

Ce fait a permis à E. Cohn (1881) de mesurer la résistance d'une cellule polarisée par un courant constant.

Il a trouvé que *la polarisation par l'hydrogène augmente la résistance, tandis que la polarisation par l'oxygène la diminue.*

Ces variations de la résistance sont, d'ailleurs, tellement faibles qu'on peut les négliger dans la plupart des expériences.

POLARISATION DES ÉLECTRODES COMPOSÉES DE DIFFÉRENTS MÉTAUX DANS DIVERSES SOLUTIONS

(LATIMER-CLARK)

Electrodes métalliques	Liquide	F. é-m.
Electrodes de platine.....	Acide sulfurique dilué à 6 %	2,72 volts
— de platine.....	— nitrique	1,23
— de cuivre	— sulfurique	1,08
— de zinc.....	— sulfurique	0,723
— de charbon de cornue	— nitrique	0.626
— de zinc^{Hg}.....	— sulfurique	0,453
— de fer.....	— sulfurique.....	0,162

Polarisation des électrodes de mercure pendant l'électrolyse de l'azotate mercureux. Slouguinoff (1877) a trouvé que le maximum de la f. é-m. de polarisation [illegible] l'anode, par rapport au mer-

cure non polarisé, est 0,03 volt; celle de la cathode, 0,028 volt; la polarisation de la cathode, par rapport à l'anode, est 0,058 volt, exactement la somme (0,028 + 0,03) des deux nombres déjà cités. La concentration de la solution a peu d'influence sur le phénomène, mais les cristaux d'azotate qui tendent à recouvrir l'anode d'une croûte résistante contribuent à augmenter la polarisation.

Polarisation remanente (1). — Toutes les fois qu'un certain nombre de décharges directes ou induites, toutes dirigées dans le même sens, a traversé un voltamètre, si l'on y fait passer une série de décharges exactement égales aux précédentes, mais de sens contraire, les courants de polarisation sont moins intenses dans la seconde série d'expériences que dans la première.

Ainsi, deux lames de platine ou d'or plongées dans un liquide décomposable, et qui sont polarisées plusieurs fois de la même manière, possèdent une tendance permanente à se polariser de nouveau dans le même sens.

Ce fait a été d'abord observé par Saweljev, puis par Verdet (1848), et étudié d'une manière assez complète par ce dernier.

Sur la dépolarisation des électrodes par les dissolutions. — Pour que l'électrode soit dépolarisée, il faut qu'elle soit formée du métal qui est contenu dans la dissolution.

Ainsi le cuivre est le seul métal qui se dépolarise dans

(1) Néologisme créé par D. Tommasi.

le sulfate de cuivre, tandis que l'or, l'argent, le platine, se polarisent dans cette dissolution; inversement, le cuivre se polarise dans le sulfate de zinc, de cobalt, etc.

Un sel ne dépolarise que son propre métal.

Pour la même raison, un couple formé de lames de cuivre et de platine plongeant dans du sulfate de cuivre ne fournit qu'un courant de courte durée, le platine prenant, grâce à la polarisation, une f. é-m. égale et contraire à celle du cuivre.

On peut même aller plus loin et communiquer au platine, au moyen d'une pile extérieure, une f. é-m. supérieure ($\frac{1}{25}$ daniell) à celle du cuivre, de telle sorte qu'alors le platine se comporte comme un métal plus négatif, plus oxydable que le cuivre.

Des expériences analogues ont été faites avec des lames et des dissolutions d'argent, de mercure, de plomb, de cobalt et de zinc (Lippmann, 1879).

L'exactitude de ce résultat est contestée par Maccaluso (1880).

Maccaluso a trouvé, en effet, que les électrodes de cuivre se dépolarisent presque aussi rapidement dans une dissolution de sulfate de zinc pur que dans cette même dissolution additionnée d'une petite quantité de sulfate de cuivre. Pour le cobalt, il a observé que ce métal se polarise dans sa propre dissolution, comme dans les dissolutions d'un métal étranger.

POLARISATION SPONTANÉE DANS LES LIQUIDES OXYDANTS
(RAOULT, 1863)

ÉLÉMENTS		Temps d'immersion du platine ou de l'or	Forces électromotrices
Pôle négatif	Pôle positif		v
Cuivre	Platine, dans acide azotique (acide 1, eau 5)....	6v	0,68
dans sulfate	— — —	1′	0,70
de cuivre	— — —	3′	0,72
concentré	— — —	20′	0,74
Id.	Or, dans acide azotique (acide 1, eau 20)	10v	0,45
	— — —	1′	0,51
	— — —	8′	0,57
	— — —	20′	0,62
Id.	Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 1000)	2v	0,62
	— — —	1′	0,63
	— — —	5′	0,64
Id.	Platine, acide chromique (acide 1, eau 10)....	20v	0,85
	— — —	1′	0,90
	— — —	3′	0,91
Id.	Or, acide chromique (acide 1, eau 10).....	20v	0,86
	— — —	1′	0,89
	— — —	1′	0,89

POLARISATION SPONTANÉE DANS LES LIQUIDES RÉDUCTEURS

(RAOULT, 1863)

ÉLÉMENTS		Temps d'immersion du platine ou de l'or	Forces électromotrices
Pôle positif	Pôle négatif		v
Cuivre dans sulfate de cuivre	Platine, hyposulfite de sodium (hypos. 1, eau 5)	6v	0,12
	— — —	1′	0,22
	— — —	5′	0,23
Id.	Or, hyposulfite de sodium (hyposulfite 1, eau 5)	6v	0,25
	— — —	1′	0,29
	— — —	5′	0,34
Id.	Platine, cyanure de potassium (cyanure 1, eau 10)	10v	0,23
	— — —	1′	0,28
	— — —	3′	0,39
	— — —	10′	0,41
Id.	Or, cyanure de potassium (cyanure 1, eau 10)	10v	0,76
	— — —	3′	0,90
	— — —	6′	0,91
Platine dans acide sulfurique étendu saturé d'hydrogène	Cuivre, sulfate de cuivre.....	1v	0,33
	— —	5v	0,13
	— —	20v	0,01
	Après ce temps, la f. é-m. de l'élément change de sens, et l'on a :		
Cuivre dans sulfate de cuivre	Platine, acide sulfurique $\frac{1}{10}$ saturé d'hydrogène.....	1′	0,04
	— — —	2′	0,09

ARISATION SPONTANÉE DANS LES LIQUIDES NI OXYDANTS NI RÉDUCTEURS

(RAOULT, 1863)

ÉLÉMENTS		Temps d'immersion	Forces électromotrices en volts	
atif	Pôle positif		Platine	Or
			v	v
sulfate	Platine ou or dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$	6v	0,57	0,47
re	— — —	1'	0,55	0,53
	Platine ou or dans sulfate de sodium $\frac{1}{10}$	15v	0,12	0,08
	— — —	3'	0,10	0,08
	Platine ou or dans sulfate de zinc $\frac{1}{10}$	10v	0,26	0,09
	— — —	5'	0,23	0,01
	Plat. ou or dans acide chlorhydrique $\frac{1}{10}$	15v	0,45	0,24
	— — —	3'	0,41	0,28
	Platine ou or dans chlorure de sodium $\frac{1}{10}$	6v	0,23	0,09
	— — —	3'	0,20	0,14
	Platine ou or dans chlorure de zinc $\frac{1}{10}$	10v	0,29	0,18
	— — —	3'	0,24	0,17
	Platine ou or dans acide acétique $\frac{1}{10}$	12v	0,32	0,28
	— — —	3'	0,31	0,30
	Platine ou or dans acétate de sodium $\frac{1}{10}$	15v	0,20	0,06
	— — —	3'	0,19	0,07
	Platine ou or dans acétate de zinc $\frac{1}{10}$	10v	0,22	0,09
	— — —	5'	0,21	0,12

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES COUPLES PLATINE-PLATINE ET PLATINE-OR

I. — *Platine-Platine.*

Raoult (1863) a trouvé :

1° Que deux lames de platine dépolarisées, plongées *en même temps* et *complètement* dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple sans force électromotrice;

2° Deux lames de platine dépolarisées, plongées en même temps, l'une *complètement*, l'autre *partiellement*, dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple où la lame partiellement immergée fait le pôle négatif ;

3° Deux lames de platine dépolarisées, plongées complètement, mais *successivement*, dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple où la première immergée fait le pôle négatif. Dans une dissolution d'acide azotique, c'est, au contraire, la dernière immergée qui est le pôle négatif du couple.

II. — *Platine-Or.*

Une lame d'or et une lame de platine, plongées simultanément dans un même liquide qui *ne les attaque pas*, forment un couple dont le courant varie de sens et d'intensité selon la nature du liquide.

Liquide excitateur	Pôle +	Pôle —	F. é-m. après une immersion de 10 s.	F. é-m. après une immersion de 3 m.
			v	v
Azotate de sodium concentré.....	Platine	Or	0,226	0,216
Azotate d'argent dans 10 p. d'eau	Or	Platine	0,108	0,118
Acétate de sodium dans 10 p. d'eau	Platine	Or	0,129	0,118
Acétate d'argent concentré.....	Or	Platine	0,118	0,118

Dans certains liquides, la force électromotrice du couple *platine-or* varie avec le temps d'immersion, au point que le métal, qui est positif, dans les premiers instants, devient négatif après quelques minutes.

Liquide excitateur	Pôle positif	Pôle négatif	Temps d'immers.	F. é-m.
Potasse dans 5 p. d'eau	Platine	Or	10"	0,032
Id.	Or	Platine	10'	0,021
Acide azotique dans 10 p. d'eau	Platine	Or	10"	0,010
Id.	Or	Platine	10'	0,075
Hyposulfite de sodium dans 5 p. d'eau.....	Or	Platine	6"	0,064
Id.	Platine	Or	1'	0,064 (?)

POLARISATION PAR LES LIQUIDES OU LES SOLIDES
(RAOULT, 1863)

Forces électromotrices de quelques couples formés de deux lames métalliques de même nature A et B, plongeant dans le même liquide, mais dont l'une A fait fonction d'électrode positive ou négative d'une forte pile, tandis que l'autre B est parfaitement indépendante.

Cuivre A servant d'électrode négative dans le sulfate de cuivre concentré..... (−) Cuivre B indépendant (non polarisé)..... (+)	0,027 volt
Cuivre A servant d'électrode négative dans le sulfate de cuivre étendu ..... (−) Cuivre B indépendant (non polarisé) ..... (+)	0,054
Zinc A servant d'électrode négative dans l'azotate de zinc concentré ..... (−) Zinc B indépendant (non polarisé)..... (+)	0,302

Platine A servant d'électrode négative dans l'acide azotique concentré..... (−) Platine B indépendant (non polarisé)..... (+)	0,108
Platine A servant d'électrode négative dans acide azotique + 5 v. d'eau..... (−) Platine B indépendant (non polarisé)..... (+)	0,324
Platine A couvert de peroxyde d'argent dans le nitrate d'argent concentré..... (+) Platine B net (non polarisé)..... (−)	0,864
Platine A couvert de peroxyde de manganèse... (+) Platine B net (dans sulfate de manganèse)..... (−)	0,129
Platine A couvert de peroxyde de plomb..... (+) Platine B net (dans azotate de plomb)..... (−)	0,756
Platine A couvert de peroxyde d'argent..... (+) Platine B net (dans azotate d'argent)..... (−)	0,864

POLARISATION GALVANIQUE

(H. Jahn, 1886)

Le courant primaire était formé par trois éléments de Bunsen.

Les électrodes étaient constituées par de fortes feuilles de platine soigneusement lavées.

Les valeurs obtenues avec les divers électrolytes employés sont données dans le tableau suivant.

Température = 15°

Électrolyte (1)	Polarisation
Sulfate de cuivre	1,660 volt
— de cadmium	2,364
— de zinc	2,715
— d'hydrogène (acide sulfurique)	2,388
— de potassium	3,118
— de sodium	3,136
Azotate d'argent	1,220
— de cuivre	1,636
— de plomb	2,143
Acétate de cuivre	1,511
— de plomb	2,043
— de zinc	2,624

Influence de la chaleur

	Polarisation à 0°	Polarisation à 34°	Différence
Sulfate de cuivre	1,660 volt	1,546 volt	0,114 volt
— de zinc	2,715	2,614	0,100
Azotate d'argent	1,220	1,165	0,055
— de plomb	2,143	2,061	0,082
— de cuivre	1,636	1,526	0,110
Acétate de plomb	2,043	1,979	0,064
— de zinc	2,624	2,615	0,109

D'après Beetz (1884), la dépolarisation d'une électrode de platine, polarisée par l'oxygène, est beaucoup plus rapide que celle de l'électrode polarisée par l'hydrogène, parce que si, d'un côté, ce dernier pénètre plus profondément dans le métal et est absorbé par le liquide, d'un autre côté, l'oxygène passe en même temps de l'état d'ozone à l'état inactif.

(1) Une molécule de sel pour 200 H^2O. Pour l'acétate de cuivre seul on a employé une solution saturée à 0°.

F. Strenitz (1881) a étudié la polarisation par l'hydro gène seul, avant qu'il y ait décomposition apparente avec le platine, l'or, l'argent et l'aluminium, plongean dans de l'acide sulfurique très étendu.

La conclusion à laquelle Strenitz est arrivé est qu la force électromotrice de polarisation par l'hydrogèn dépend essentiellement de la nature des électrodes ; ell est plus grande avec l'or, comme Fromme (1881) l'avai déjà trouvé, et la plus petite avec l'aluminium.

L'or et l'argent perdent en une minute la plus grand partie de leur polarisation, l'aluminium la presque tota lité. A partir d'un certain temps, la polarisation du pal ladium conserve une valeur constante, tandis qu'ell diminue toujours avec les autres métaux.

L'aluminium présente une particularité absolumen anormale : dès que la pile est ouverte, un renversemen de la polarisation a lieu, quel que soit le temps d'actio de la pile.

Ces divers observateurs ont étudié la polarisatio après une ou plusieurs minutes d'ouverture du couran primaire.

RAPPORT ENTRE LA POLARISATION ET LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE

(Krieg, 1886.)

Toutes les valeurs contenues dans le tableau suivan ont été mesurées après $\frac{1}{10000}$ à $\frac{1}{20000}$ de seconde d l'ouverture du circuit de la pile.

I

Electrodes en platine.

Electrolytes.	Valeur de la constante α (1)
Solution de chlorure de sodium	0,42621
— de bromure de sodium	0,19543
— d'iodure de sodium	0,04433
— de chlorure de potassium	0,39752
— de bromure de potassium	0,17616
— d'iodure de potassium	0,09638
— de sulfate de potassium	0,31845
— de sulfate de sodium	0,31539
— de sulfate de cuivre	0,09230
— de sulfate de fer (proto)	0,08157
— de sulfate de manganèse	0,18349
— d'acétate de plomb	0,04971

II

Chlorure de potassium.

Electrodes.	Valeurs moyennes de α
Or	0,00367
Argent	0,09201
Nickel	0,25579
Aluminium	1,30103
Platine	0,39752

Bromure de potassium

Or	0,06579
Argent	0,05001
Nickel	0,17438
Aluminium	0,77815
Platine	0,17616

(1) α représente la diminution de courant (ou de f. é-m.) rapportée à l'unité de courant pendant l'unité de temps, la surface des électrodes étant égale à l'unité.

Iodure de potassium

Or	0,08200
Argent	0,04671
Nickel	0,16147
Aluminium	0,90309
Platine	0,09638

III

En rangeant les divers métaux d'après la rapidité de la dépolarisation, on obtient la série suivante :

Chlorure de potassium.

Aluminium,	Argent,
Platine,	Or.
Nickel,	

Bromure de potassium.

Aluminium,	Or,
Platine,	Argent.
Nickel,	

Iodure de potassium.

Aluminium,	Or,
Nickel,	Argent.
Platine,	

La dépolarisation est donc la plus rapide avec l'aluminium, et la plus lente avec l'or et l'argent.

En circuit ouvert, la polarisation diminue lentement avec l'or et l'argent, et très rapidement avec l'aluminium, pour lequel un changement dans le sens de la polarisation a lieu déjà après $\frac{1}{500}$ à $\frac{3}{500}$ de seconde avec les chlorures de sodium et de potassium.

Capacité de polarisation. — R. Blondlot (1881) a trouvé les lois suivantes :

[redacted]

Traité des Piles Électriques
Paris 1890

1° *La capacité initiale est indépendante du sens de la polarisation.*

2° *La capacité élémentaire d'une électrode, pour une f. é-m. donnée, ne dépend pas de la nature de l'électrolyte.*

On en déduit les propositions suivantes.

Pour faire passer par une polarisation instantanée la f. é-m. existant entre une électrode et un électrolyte d'une valeur e_1 à une valeur e_2, il faut une quantité d'électricité toujours la même, quelle que soit la nature chimique de l'électrolyte.

Corollaire. *L'énergie mise en jeu est également invariable.*

3° *La charge de la couche électrique double existant à la surface de contact d'une électrode et d'un électrolyte ne dépend pas de la nature de l'électrolyte, pourvu que la différence électrique reste la même.*

Corollaire. *L'énergie potentielle de la couche double dépend de sa f. é-m. seulement.*

TABLEAU DE CAPACITÉS INITIALES POUR LA MÊME ÉLECTRODE
(R. Blondlot, 1881)

	Platine
Eau acidulée par l'acide sulfurique (1)	1,00
Solution de sulfate de sodium	0,96
— de sulfate de zinc	1,00
— de sulfate de cuivre	1,00
— de chlorure de sodium	1,00
— de chlorure de nickel	1,10
— d'azotate de cuivre	1,01
— d'iodure de potassium	1,00

(1) Cette capacité est prise pour unité.

Eau acidulée par l'acide sulfurique + $\frac{2}{10000}$ d'acide chromique	1,33
Eau acidulée par l'acide sulfurique + $\frac{2}{10000}$ de permanganate de potassium	1,28
Solution de soude	1,50
— de potasse	1,50
Eau acidulée par l'acide chlorhydrique	0,75
Acide chlorhydrique concentré	1,19

Du Moncel (1873) a constaté qu'une solution de sulfate mercurique pur ne donne lieu, avec une cathode de mercure, qu'à un courant secondaire à peine appréciable; mais qu'il suffit de quelques parcelles de bicarbonate de sodium ou de sulfate de zinc, dans cette solution, pour fournir un courant secondaire énergique.

Quand le mercure constitue l'anode, il se produit également des courants secondaires très énergiques, qui proviennent le plus souvent de l'oxydation du mercure et de la réduction des sels qui en résultent, par l'hydrogène condensé sur la cathode.

Ces courants sont beaucoup moins durables que ceux qui sont formés à la cathode, et les plus importants que l'on ait pu constater résultent des solutions de sulfate de sodium, de sulfate de fer et de chlorure d'ammonium.

(Voir **Polarisation des éléments au sulfate de mercure**, page 290).

Hughes (1880) a observé que, lorsqu'une tige de fer a acquis son maximum d'hydrogénation, elle devient très peu susceptible de fournir des effets de polarisation, même sur un court circuit, quand on constitue avec elle un couple voltaïque.

En comparant le couple zinc-fer hydrogéné au couple

de Smée, on a trouvé, pendant que le circuit était fermé, une f. é-m. supérieure dans le rapport de 0,56 volt à 0,446 volt, et une polarisation cinq fois moins grande.

Polarisation des électrodes produites par des courants alternatifs. — On sait qu'une électrode métallique qui se polarise peut être assimilée à un condensateur qui se charge. Si l'on appelle E la différence de potentiel acquise par suite de la polarisation, Q la quantité d'électricité nécessaire pour produire cette différence de potentiel E, on peut poser

$$Q = CE$$

Oberbeck (1883), en employant comme courant de charge des courants alternatifs, a trouvé que la capacité de polarisation de la plupart des métaux, de ceux surtout qui sont oxydables, variait pendant les premiers temps de l'expérience. Le cuivre s'oxyde notablement par l'effet du courant.

La capacité moyenne de polarisation par millimètre carré tend vers les valeurs suivantes dans l'eau salée :

Argent	0,60 microfarad
Or	0,30
Palladium	0,27
Platine	0,18
Aluminium	0,05

Oberbeck a calculé ensuite l'épaisseur que devrait avoir un condensateur à lame d'air qui aurait la même capacité par unité de surface. Il a trouvé les nombres suivants :

Argent	$147 \cdot 10^{-10}$ mm.
Or	$295 \cdot 10^{-10}$
Palladium	$327 \cdot 10^{-10}$
Platine	$491 \cdot 10^{-10}$
Aluminium	$1768 \cdot 10^{-10}$

Déformation des électrodes polarisées (Gouy, 1883). — Ce phénomène consiste en une flexion que subissent les électrodes en se polarisant, lorsqu'elles sont formées d'une lame métallique mince, protégée sur une de ses faces par une couche très légère d'un vernis isolant. Dans un ruban d'or laminé de 0,015 mm. d'épaisseur, on découpe une bande de 2 mm. de largeur terminée en pointe effilée, qui est ensuite vernie sur une de ses faces et serrée dans une pince qui laisse libre son extrémité sur une longueur de 0,06 m. Cette extrémité est placée verticalement, et entièrement immergée dans la solution contenue dans une auge à faces parallèles; la pointe est visée avec un microscope. Cette bande est reliée au pôle positif d'un élément Daniell; l'autre électrode est de cuivre et reliée au pôle négatif.

Dans ces conditions, la lame d'or est polarisée sans qu'il y ait électrolyse persistante et sans aucune bulle de gaz. On ouvre le circuit : la pointe se déplace et la polarisation diminue. On le referme : la pointe revient aussitôt à sa position primitive. Le sens du déplacement montre que la lame s'est courbée du côté non verni; sa valeur absolue est de 0,1 mm., et sa grandeur apparente de 0,02 m. environ. On observe plus de déplacements brusques si l'on a fait déposer sur la feuille d'or une très petite quantité de cuivre. Dès que le cuivre est dissous, l'électrode se polarise, il se produit une déformation rapide, et l'appareil fonctionne comme auparavant.

Les déformations accompagnant la polarisation ont été constatées dans l'eau acidulée et diverses solutions avec l'or et le platine pour la polarisation positive, et avec ces métaux et l'argent, le cuivre, le laiton, le plomb et l'étain, pour la polarisation négative. Elles varient,

suivant le cas, de sens et de grandeur dans des limites très étendues. L'or, polarisé positivement dans l'azotate de manganèse, donne d'énormes déformations, au moins 200 fois plus grandes que celles qu'on vient d'indiquer. L'or se recouvre, dans cette expérience, d'une couche de bioxyde de manganèse.

Variation des courants de polarisatisn avec le temps. — Un courant traverse un électrolyte, on interrompt le courant, et, au bout d'un temps déterminé très court, on envoie le courant de polarisation dans un galvanomètre. Si i est l'intensité de ce courant, pris un temps t après l'ouverture du premier, il semble que l'on doit pouvoir poser $i = Ie^{-\alpha t}$; en réalité, le courant décroît moins vite que ne l'indiquerait cette formule.

Si l'on détermine α pour de petites valeurs de t, cette valeur de α est d'autant plus petite que la polarisation initiale est plus énergique; mais, la force électromotrice e et la surface des électrodes restant les mêmes, α varie en raison inverse de la résistance du courant. Cette valeur varie lorsque l'électrolyte change, et paraît moitié moindre pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide sulfurique (Bernstein, 1875).

Changement du sens de la polarisation produite par des courants alternatifs. — On fait passer dans un voltamètre chargé d'eau distillée, et dont les électrodes sont deux larges lames de platine, le courant d'un élément de Bunsen; le courant ayant passé dix secondes dans un sens, on le fait ensuite passer trois ou quatre secondes dans l'autre sens; si l'on supprime alors la pile, le courant de polarisation est d'abord dirigé comme si le second courant avait seul existé, il s'affaiblit

rapidement et change ensuite de sens. Si le courant avait duré plus de trois ou quatre secondes, on observerait seulement le premier courant de polarisation ; s'il avait eu une durée moins longue, la polarisation produite par le premier courant serait seule observée (W. Hankel, 1877).

Polarisation singulière des électrodes. — Sokoloff (1881) appelle *polarisation singulière*, lorsque le courant dépolarisant est considérablement plus fort (6 à 8 fois) que le courant primaire.

La polarisation singulière ne se manifeste avec l'eau acidulée que dans des voltamètres fermés et purgés d'air, jamais dans les voltamètres ouverts.

Le courant de dépolarisation est d'autant plus intense au début que la surface des électrodes est plus petite, et que la résistance est plus faible ; mais plus le phénomène est intense, moins sa durée est longue.

La polarisation singulière se manifeste plus ou moins rapidement après la fermeture du circuit primaire ; généralement dix-sept à vingt-quatre heures suffisent pour qu'elle prenne un développement considérable.

Expérience. — *Eau privée d'air, acidulée par de l'acide sulfurique et enfermée dans un tube scellé, muni de deux électrodes de platine ; 1 élément Daniell.*

Si l'on fait agir pendant plusieurs heures l'élément Daniell en observant le galvanomètre placé dans le circuit, et qu'on décharge les électrodes polarisées sans changer la résistance, on a, pendant les premiers moments, un courant de 4 à 10 fois plus fort que le courant polarisant. La résistance du fil du galvanomètre était, dans ces expériences, de 3542 ohms.

Il existe cependant une certaine limite de la f. é-m. polarisante, au-dessous de laquelle la polarisation singulière ne se manifeste jamais. Cette limite était, dans la plupart des cas, de 0,496 volt.

On observe aussi une polarisation singulière très forte dans les voltamètres ouverts, beaucoup plus faible dans les voltamètres fermés, avec les solutions d'azotate de plomb, des sulfates de manganèse, de cobalt, de nickel et de l'azotate de bismuth. Les dépôts de peroxyde, sauf pour les sels de manganèse, ne se produisent que dans les voltamètres ouverts.

Il faut toujours une certaine f. é-m. minima pour que la dépolarisation singulière se manifeste : 0,16 volt pour les solutions de sulfate de manganèse, et 0,594 volt pour celles de l'azotate de plomb.

On n'a pu observer aucune dépolarisation singulière ni avec l'azotate d'argent, ni avec le sulfate, bien que la formation du peroxyde fût visible avant même que la décomposition électrolytique eût lieu.

La dépolarisation singulière se manifeste toujours avec les sulfates de zinc, de cadmium et d'aluminium, en employant une f. é-m. de 1 daniell, que le voltamètre soit fermé et purgé d'air, ou bien ouvert ; mais, dans le premier cas, elle est plus énergique et dure plus longtemps.

Les azotates et les sulfates des alcalis et des terres alcalines manifestent tous la dépolarisation singulière ; mais, tandis qu'avec un voltamètre ouvert on n'observe qu'une impulsion du galvanomètre de peu de durée, le phénomène subsistait encore, dans le cas du voltamètre fermé, 30 à 50 minutes après le commencement de la décharge.

VI

PILES A GAZ. — ACCUMULATEURS
PILES RÉGÉNÉRABLES

PILES A GAZ (Piles secondaires)

Il paraît que ce serait Gautherot qui, en 1801, aurait reconnu le premier que des fils de platine ou d'argent ayant servi à décomposer l'eau salée jouissaient de la propriété de donner, après avoir été détachés de la pile elle-même, un courant électrique de sens contraire et de courte durée.

Volta et Erman (1) avaient observé, de leur côté, qu'un morceau de papier placé entre deux plaques métalliques servant de pôles à une pile était polarisé.

Pile de Ritter (1803). — Elle se compose d'une série de pièces d'or superposées comme les disques zinc-cuivre de la pile de Volta, et séparées les unes des autres par des rondelles de drap humectées avec une solution saline.

Ritter employa aussi des rondelles de platine, de cuivre, de laiton, de fer et de bismuth, mais il reconnut que c'était l'or, le platine et l'argent qui donnaient les courants les plus énergiques.

(1) Nous ignorons la date à laquelle cette observation fut faite.

Pile de Grove (1829). — Platine hydrogène—platine oxygène. Les électrodes en platine plongent par leurs extrémités inférieures dans l'acide sulfurique dilué (figure 97).

Tout voltamètre à eau acidulée sulfurique et à lames de platine peut servir de pile à gaz.

La pile de Grove peut fonctionner comme pile primaire si on remplit les éprouvettes du voltamètre : l'une avec de l'oxygène et l'autre avec de l'hydrogène, préparés par les procédés chimiques ordinaires.

D'après Matteucci, on exalte l'action des fils de platine en les faisant chauffer dans la flamme d'une lampe à alcool, quelques instants avant de les employer comme électrodes.

Dans les conditions les plus favorables la f. é-m. du couple à gaz construit avec des fils de platine non platinés ne dépasse guère 0,843 volt (1).

La f. é-m. du couple de Grove est indépendante de la pression des gaz ; mais son intensité est sensiblement proportionnelle à la pression.

THÉORIE DE LA PILE A GAZ DE GROVE

Grove place le siège de l'action chimique sur la ligne de contact du platine, du liquide et du gaz.

Cette assertion semble en contradiction avec ce fait que l'on obtient un courant continu avec de l'eau tenant en dissolution de l'hydrogène dans un tube et de l'oxygène dans l'autre.

(1) Cette valeur est celle que l'on rencontre le plus souvent dans les traités d'électricité.

De la Rive (1843) et Gaugain (1867) pensent que le

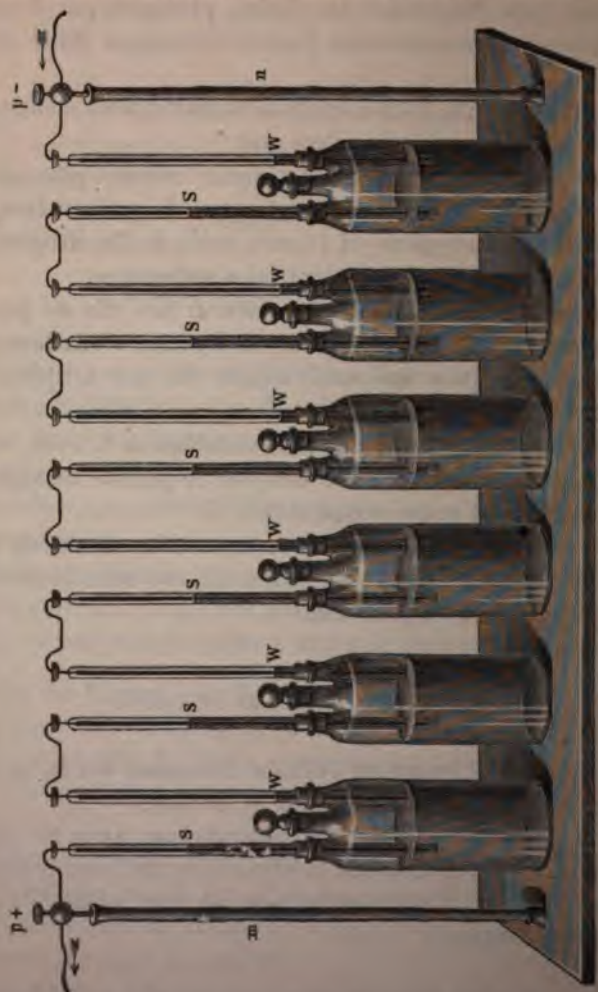


Fig. 97. — Pile à gaz de Grove de 6 éléments.

dégagement d'électricité dans le couple de Grove pro-

vient de l'action chimique exercée sur l'hydrogène, sous l'influence du platine, par l'oxygène dissous et non pas par l'oxygène gazeux.

Suivant H. F. Morley (1878), une partie au moins du courant de la pile à gaz est due au gaz dissous.

D'après Magunna (1886), l'hydrogène qui adhère au platine se combinerait avec l'oxygène de l'eau, dont l'hydrogène formerait ensuite la même quantité d'eau avec l'oxygène entourant l'autre lame de platine. Il y aurait donc, au pôle négatif, décomposition et recomposition d'une même quantité d'eau; au pôle positif, combinaison de l'hydrogène de l'eau avec l'oxygène contenu dans l'éprouvette.

De sorte que les deux gaz se combineraient bien par l'intermédiaire de l'eau, mais tout se passerait comme si l'hydrogène contenu dans une éprouvette se combinait directement avec l'oxygène contenu dans l'autre éprouvette.

INFLUENCE DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE LA PILE SUR LA POLARISATION DES ÉLECTRODES

(E. Becquerel)

Nombre des couples de la pile	FORCES ÉLECTROMOTRICES		
	Des couples seuls	Des couples plus du voltamètre (1)	Du voltamètre
1 Bunsen	1,666 volt	à peine 0,017 volt	»
2	3,270	0,773	2,497 volts
3	5,084	2,307	2,777
4	6,825	4,522	2,303
6	10,200	6,987	3,113
8	13,381	10,115	3,266
10	16,711	13,319	3,392

(1) Voltamètre à eau acidulée et à électrodes de platine.

Les nombres de la quatrième colonne, qui sont les différences des nombres de la deuxième et de la troisième colonne, donnent les effets du courant secondaire dû à la polarisation des lames du voltamètre par l'oxygène et l'hydrogène. Dans les couples simples, on ne doit considérer que la f. é-m. inverse relative à l'hydrogène; aussi peut-on se borner à placer dans le circuit un appareil à eau acidulée, ayant pour électrode positive une lame de zinc et pour électrode négative une lame de platine; l'expérience a montré que l'action du couple simple a été à peu près constante et égale en moyenne à 1,54 volt (1). Or, comme l'action exercée sur le zinc seul par l'eau acidulée par l'acide sulfurique est égale à 1,347 volt (2), il en résulte que l'effet de la polarisation due à l'hydrogène est 0,193 volt ou la différence entre les deux nombres précédents (E. Becquerel).

Plusieurs savants ont cherché à déterminer la part que chacune des électrodes prend à la polarisation, et sont arrivés à des résultats différents.

Poggendorff a trouvé que les deux électrodes concourent également à la production de la f. é-m. développée.

Lenz et Saweljev ont trouvé, au contraire, que la part de la cathode est plus grande que celle de l'anode.

D'après Gaugain, la polarisation de l'anode resterait toujours la même, mais la polarisation de la cathode augmenterait, lorsqu'on emploierait l'eau acidulée, et atteindrait le maximum dans l'eau pure.

(1) Voir la page 144.

(2) Voir la page 151.

Voici les résultats obtenus :

Eau distillée + $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique	Polarisation de l'anode.....	10,0 (1)
	Polarisation de la cathode..	8,1
	Total.....	18,1
Eau distillée.....	Polarisation de l'anode.....	10,0
	Polarisation de la cathode..	12,5
	Total	22,5

FORCE ÉLECTROMOTRICE MAXIMA D'UN VOLTAMÈTRE DONT LES ÉLECTRODES DE PLATINE SONT SÉPARÉES PAR UNE CLOISON POREUSE

(RAOULT, 1863)

Eau acidulée par l'acide sulfurique, purgée d'air. Courant, 5 Bunsen.

	Forces électromotrices
Après 5 minutes d'action.....	2,23 volts
— 20 — —	2,27
— 1 jour —	2,32

Avec de l'eau acidulée non bouillie et sans diaphragme, on a trouvé :

	Forces électromotrices
Après 5 minutes d'action.....	2,13 volts
— 20 — —	2,19
— 1 heure —	2,23
— 1 jour —	2,11

FORCE ÉLECTROMOTRICE MAXIMA TROUVÉE PAR D'AUTRES OBSERVATEURS

Gaugain a trouvé	2,16 volts
Wheastone a trouvé.....	2,34
Lenz et Saweljev ont trouvé	2,26

(1) Ces valeurs ne sont que de simples rapports.

D'où il résulte que la f. é-m. *maxima* d'un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine vaut à peu près deux fois celle de l'élément Daniell.

Ces résultats ne s'accordent pas avec la f. é-m. (0,843 volt) que l'on assigne généralement au couple gazeux de Grove.

Comme Lenz et Saweljev l'ont remarqué précédemment, la f. é-m. de la pile de Grove est la somme des polarisations des deux électrodes. On a, en effet :

Polarisation de l'électrode positive.....	1,24 volt
— — négative.....	1,02
	2,26 volts

Kohlrausch (1872) a trouvé qu'en $\frac{1}{690000}$ de seconde, le courant de 1 coulomb produit, sur des électrodes de platine de 1 millimètre carré de section et plongeant dans l'acide sulfurique dilué, une polarisation égale à 1,079 volt.

Grove a également obtenu un courant électrique en remplaçant l'hydrogène et l'oxygène de sa pile par les gaz suivants :

Chlore et hydrogène.
Chlore et oxygène.
Hydrogène et oxyde de carbone.
Oxygène et oxyde de carbone.
Ethylène et oxygène.

Parmi ces combinaisons, celle qui produit la plus grande f. é-m., est le chlore et l'hydrogène, et celle qui produit la moindre est l'éthylène et l'oxygène.

Combinaisons de gaz ne produisant pas de courant.

Azote et oxygène.
Azote et hydrogène.
Protoxyde d'azote et oxygène.

Grove a obtenu aussi un courant par les combinaisons suivantes :

Phosphore et oxygène.
Soufre et oxygène.

Chacun de ces corps était contenu par un dispositif spécial, dans l'une des éprouvettes de la pile à gaz ; seulement, l'éprouvette contenant le phosphore ou le soufre, au lieu de contenir de l'air renfermait de l'azote, gaz complètement indifférent par rapport à l'oxygène. Le soufre ne produit de courant que lorsqu'il est suffisamment chauffé pour qu'il prenne l'état liquide. Une pile de 10 couples Ph - O décompose l'eau.

Dans ces expériences, ainsi que le fait observer De la Rive, ce sont les vapeurs de phosphore et celles de soufre qui, logées dans l'azote inactif, jouent le rôle que jouait l'hydrogène dans la pile à gaz et se combinent à distance sous l'influence du platine comme le faisait ce gaz, par l'intermédiaire du liquide électrolytique, avec l'oxygène renfermé dans l'autre tube.

Pile de Gulcher. — Même principe que la pile de Grove avec un dispositif pouvant être employé dans la pratique.

Pile de Smith. — C'est une pile à gaz de Grove

disposée de manière à pouvoir y accumuler les gaz sous une pression (6 à 7 atmosphères) qui permette de les emmagasiner en quantité suffisante pour que l'appareil puisse agir comme accumulateur d'électricité.

Pile de A. S. Herschel (1882) — Lames de platine chauffées pendant plusieurs jours à une température élevée dans un creuset rempli de noir de fumée. La surface de ces feuilles se recouvre d'une couche rugueuse due au charbon ou au gaz du fourneau. On forme cette pile comme les autres.

COUPLES GAZEUX DE GAUGAIN

Le plus simple de ces couples est celui qu'on obtient en mettant en présence, à une température élevée, deux tubes en verre qui contiennent, l'un de l'air, l'autre de la vapeur d'alcool. La nature des électrodes n'exerce aucune influence et ils ne jouent que le rôle de simples conducteurs.

Gaugain a formé les couples gazeux suivants :

Air ou oxygène et azote.
— et acide carboniqne.
— et hydrogène.
— et vapeur d'eau.
— et vapeur d'alcool.
— et vapeur d'éther.

Gaugain n'a trouvé d'actifs que les couples dans lesquels l'un des deux éléments était l'air ou l'oxyg

l'autre l'un des fluides élastiques différents de ces deux gaz.

Gaugain pense que le courant ainsi engendré est dû à l'action de l'oxygène sur le verre en fusion, et que le second fluide élastique ne joue que le rôle de simple conducteur.

De la Rive, tout en admettant l'action de l'oxygène sur le verre fondu, pense que les phénomènes observés par Gaugain rentrent tout à fait dans ceux de la pile à gaz de Grove, avec cette différence que le liquide électrolytique qui sépare les deux fluides élastiques est du verre fondu au lieu d'eau acidulée.

Pile de E. Becquerel (1853). — Cette pile se compose de deux fils de platine dont l'un plonge entièrement dans une solution de chlorure d'or et l'autre dans le chlorure d'or et en partie dans l'hydrogène. Le premier fil prend l'électricité positive.

Pile de L. Maiche. — Le courant produit par cette pile est dû à l'oxydation du gaz d'éclairage par l'oxygène de l'air. A cet effet l'hydrogène carburé est amené par un tube de caoutchouc dans un vase poreux renfermant du charbon concassé. A l'extérieur se trouve du charbon platiné exposé à l'air. Le liquide commun aux deux vases est de l'eau acidulée.

Quand on ferme le circuit, l'oxygène atmosphérique se combine à certains composés du gaz en formant de l'eau. Le courant est très constant, mais limité dans sa production à la solubilité du gaz d'éclairage et de l'oxygène dans l'eau.

Pile de Zenger (1883). — Charbon, brome gazeu charbon, hydrogène.

Force électromotrice du palladium dans l piles à gaz (E. Villari, 1870). — 1° Si l'on plonge da l'hydrogène deux électrodes, dont l'une est en platin et l'autre en palladium, le palladium est négatif ou pl oxydable, et, comme les deux métaux ont à peu près même degré d'inaltérabilité dans l'eau acidulée, il s'e suit que l'hydrogène est plus oxydable au contact d palladium qu'au contact du platine.

L'action de l'oxygène dans les piles à gaz avec d électrodes de palladium est très complexe et peut influ beaucoup sur les expériences. Le platine, plongé dan l'oxygène électrolytique, contenant toujours de l'ozon se comporte énergiquement comme électro-positif relat vement à celui qui est plongé dans l'oxygène ordi naire.

Dans le cas des électrodes de palladium, l'action e encore plus complexe, parce que, outre l'ozone qui s forme par la décomposition électro-chimique, le pal ladium qui a fonctionné comme électrode positive dans u voltamètre se recouvre d'une couche d'un rouge obsc d'oxyde de palladium. Cet oxyde se dissout rapideme dans l'eau acidulée, et en peu de temps le métal repren son éclat ; il se comporte en outre comme un corps ém nemment oxydant.

En comparant deux piles à gaz, dont l'une est à élec trodes de platine, et l'autre à électrodes de palladium, c trouve que cette dernière a une f. é-m. supérieure à cel de la première.

ACCUMULATEURS (1)

On attribue généralement à Sinsteden (1854) l'idée de se servir des métaux oxydables comme électrodes des piles secondaires. C'est d'ailleurs l'opinion de Planté lui-même.

« Dans un mémoire, dit-il, sur les effets d'un appa-
« reil magnéto-électrique, Sinsteden, ayant fait agir
« incidemment le courant de cet appareil sur des volta-
« mètres à lames de plomb, d'argent et de nickel, a
« obtenu avec ces métaux des courants secondaires
« assez intenses pour porter à l'incandescence des fils
« métalliques. »

Les accumulateurs peuvent se diviser en 6 classes :

(A) — **Accumulateurs à électrodes de plomb (système Planté).**

(a) *Les électrodes sont en lames, en fils ou en grenaille de plomb.*

(b) *Les électrodes sont en plomb spongieux, poreux ou cristallisé.*

(1) Suivant F. Geraldy (1883), il serait préférable de conserver le nom de *piles secondaires* aux appareils qu'aujourd'hui on nomme improprement *accumulateurs*. « Ces appareils, dit-il, n'accumulent pas d'électricité en effet; s'ils sont en état d'en reproduire après en avoir reçu, ce n'est pas qu'ils en aient réellement emmagasiné, c'est qu'on a provoqué dans leur intérieur une réaction chimique susceptible de se détruire d'elle-même, et de rendre sous forme électrique une partie de l'énergie qui a été dépensée à la former. C'est au fond une application du principe de la réversibilité des piles. »

Nous nous rangeons entièrement à l'avis de F. Geraldy (D. T).

(B) — Accumulateurs à électrodes de plomb amalgamé.

(C) — Accumulateurs à électrodes de plomb préalablement recouvertes d'une couche d'oxyde de plomb non galvanique.

(D) — Accumulateurs à électrode positive en plomb et à électrode négative en zinc, cuivre, etc.

(E) — Accumulateurs divers.

(F) — Piles régénérables.

(A.) ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB

(a) *Les électrodes sont en lames, en fils ou en grenaille de plomb.*

Accumulateur de Planté (1860). — Cet accumu-

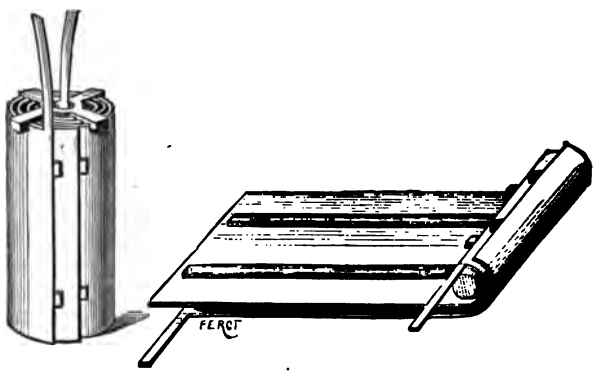


Fig. 98. — Montage de l'accumulateur Planté.

lateur est constitué par deux longues et larges lames

de plomb enroulées en spirale, et séparées l'une de l'autre par une toile grossière, plongeant dans un bocal plein d'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulturique.

Planté, en 1872, modifia le mode de séparation des

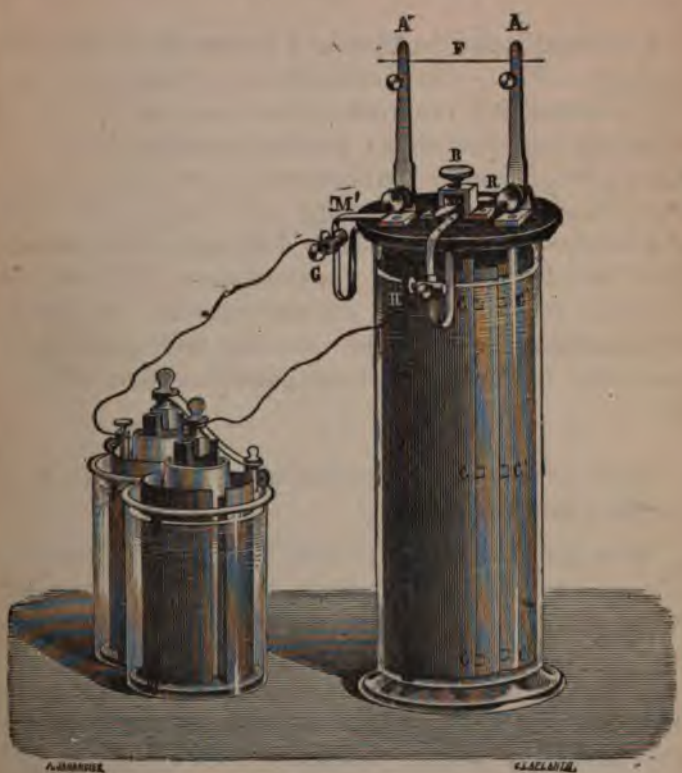


Fig. 99. — Vue perspective d'un accumulateur Planté en chargement.

lames de plomb, en substituant à la toile des bandes de

caoutchouc d'un centimètre environ de largeur, sur un demi-centimètre d'épaisseur (fig. 98).

La figure 99 donne la vue d'un accumulateur Planté à lames de plomb enroulées en hélice en chargement au moyen d'un courant fourni par deux éléments Bunsen.

Accumulateur de Planté à lames de plomb parallèles (1868). — Cet accumulateur se compose de plusieurs lames très rapprochées les unes des autres et séparées, dans leur milieu, par des baguettes isolantes. Elles sont disposées verticalement et en deux séries, dont les prolongements de rang pair, réunis d'un côté, et ceux de rang impair, réunis d'un autre côté, constituent les deux pôles de l'accumulateur. Le tout est contenu dans un vase en gutta-percha, de forme rectangulaire, et muni de rainures intérieures pour maintenir les lames de plomb parallèles. Eau acidulée au $\frac{1}{10}$.

Pour *former* son accumulateur, Planté opère de la manière suivante.

On le fait traverser, le premier jour que l'on s'en sert, six ou huit fois, alternativement dans les deux sens, par le courant de deux éléments de Bunsen. On augmente peu à peu le temps pendant lequel le couple reste soumis, dans le même sens, à l'action du courant primaire, en ayant soin de décharger l'accumulateur entre chaque changement de sens du courant.

Le tableau suivant, dressé par Tamine, indique la durée et le sens des vingt premières charges.

Numéros des charges	Durée des charges en sens direct	Durée des charges en sens inverse
1	$\frac{1}{4}$ d'heure	»
2	»	$\frac{1}{4}$ d'heure
3	$\frac{1}{2}$ heure	»
4	»	$\frac{1}{2}$ heure
5	$\frac{3}{4}$ d'heure	»
6	»	$\frac{3}{4}$ d'heure
7	1 heure	»
8	»	1 heure
9	1 heure $\frac{1}{4}$	»
10	»	1 heure $\frac{1}{4}$
11	1 heure $\frac{1}{2}$	»
12	»	1 heure $\frac{1}{2}$
13	1 heure $\frac{3}{4}$	»
14	»	1 heure $\frac{3}{4}$
15	2 heures	»
16	»	2 heures
17	2 heures $\frac{1}{4}$	»
18	»	2 heures $\frac{1}{4}$
19	2 heures $\frac{1}{2}$	»
20	»	2 heures $\frac{1}{2}$

Une fois *formés*, on charge les accumulateurs toujours ans le même sens.

Charge maxima. On est averti que le courant pri- ıaire n'effectue plus sensiblement de travail utile à la roduction du courant secondaire lorsque les gaz com-

mencent à se dégager autour des électrodes de l'accumulateur.

Formation rapide des couples secondaires à lames de plomb (Planté). — Ce procédé consiste à soumettre simplement les couples secondaires à une sorte de décapage profond par l'acide azotique, étendu de moitié son volume d'eau, en les laissant immergés dans ce liquide pendant vingt-quatre à quarante-huit heures. Les couples sont ensuite vidés, lavés très complètement (1), remplis d'eau acidulée au dixième par l'acide sulfurique, et soumis à l'action du courant primaire. L'acide nitrique attaque partiellement les lames de plomb et les rend, par cela même, plus perméables aux gaz résultant de la décomposition de l'eau.

Les couples secondaires, ainsi traités, peuvent fournir en huit jours, après trois ou quatre changements de sens du courant primaire, des décharges de longue durée, alors que, sous l'action préalable de l'acide nitrique, ils ne pourraient donner qu'après plusieurs mois les mêmes résultats.

Il est à remarquer cependant que, si l'on opère avec un accumulateur *neuf* ou déjà formé, mais qui serait resté très longtemps sans fonctionner, on verrait presque aussitôt les gaz se dégager à la surface des lames, sans qu'il eût pour cela atteint le degré de charge maximum qu'ils peuvent prendre.

Limite de la charge. — Le peroxyde de plomb possède une grande tendance à se réduire spontanément au sein de l'eau acidulée, à mesure qu'il se forme. Or, cette

(1) Pour laver complètement ces couples, il faut les plonger 50 fois au moins dans l'eau.

réduction est d'autant plus facile que la couche s'est plus lentement déposée, de sorte qu'il arrive un moment où l'action du courant primaire, pour renouveler ou maintenir cette couche à la surface de la lame, est équilibrée par la tendance du peroxyde de plomb à se réduire dans le liquide.

Le plomb, recouvert de peroxyde de plomb, se comporte en effet, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, d'une manière exactement inverse de celle du zinc dans le même liquide. Il tend à décomposer l'eau, en s'emparant de l'hydrogène, et à devenir le pôle positif d'un couple, si on l'associe à du plomb non oxydé, tandis que le zinc pur tend à décomposer l'eau en s'emparant de l'oxygène, et devient le pôle négatif d'un couple qu'il forme avec un autre métal (Planté).

Rendement. — Planté a trouvé pour ses accumulateurs que le rendement était de $\frac{88}{100}$ à $\frac{80}{100}$.

Les causes de perte de travail correspondant aux $\frac{11}{100}$ ou $\frac{12}{100}$ seraient dues aux causes suivantes :

1° La réduction spontanée dans l'eau acidulée d'une petite portion du peroxyde de plomb à mesure qu'il se dépose sur la lame positive;

2° La formation incomplète de l'accumulateur;

3° La polarisation ou le développement de la f. é-m. inverse à l'intérieur de l'accumulateur lui-même pendant qu'il fonctionne.

Coulombs débités par un accumulateur Planté, suivant la durée de sa formation.

Temps	Coulombs par kg de plomb
150 heures	5 000
500 »	10 000 à 12 000
Accumulateur très vieux et très bien formé	36 000

Rapport des surfaces des électrodes. — Pezzer a re connu, par des expériences répétées, que l'accumulateu où la surface du plomb négatif est double accumul plus que l'accumulateur où la surface du plomb positi est également double.

Constantes de l'accumulateur Planté, d'après E. Reynier.

Surface de l'électrode positive		60 dcm²
— des électrodes négatives		120 dcm²
Poids de l'électrode positive		2,100 kg
— des électrodes négatives		4,200 kg
Force électromotrice pendant la décharge		1,85 volt
Résistance moyenne		0,04 ohm
Intensité normale du courant de décharge		7 à 8 ampères
Intensité du courant de charge		1 à 5 ampères
Capacité d'accumulation	Après 300 h. de formation	100 000 coulombs
	Après 500 h. de formation	150 000 coulombs

Tamine croit que le débit normal du courant de décharge est exagéré pour les éléments genre Planté, et qu'il ne faut guère dépasser 0,75 ampère par kilogramme d'électrode, ce qui ferait pour 6,300 kg. environ 4,5 ampères.

Accumulateur de Encausse et Canésie. — Les électrodes sont formées par des lames de plomb roulées en hélice.

Accumulateur de Fox. — Feuilles de plomb superposées avec des couches alternatives de sable, de papier d'amiante, etc.

Accumulateur de Kabath n° 1. — Les électrodes sont constituées par des feuilles de plomb dans lesquelles on pratique des entailles, puis on replie le métal libéré par ces entailles sur lui-même, de manière à former des boucles. Une fois le métal replié, on obtient ainsi une lame munie de trous et de saillies en boucles.

CAPACITÉ DES ACCUMULATEURS DE KABATH APRÈS UN CERTAIN NOMBRE D'HEURES D'EXPÉRIENCES

(FONTAINE, 1883)

Après	75 h.	de formation	1 kg. de plomb	rend	750	kilogrammètres
—	150 h.	—	1 kg.	—	1000	—
—	500 h.	—	1 kg.	—	2000	—

A partir de ce moment, dit Fontaine, la capacité augmente à raison de 25 kgm. par kilogramme de plomb, pour 10 h. de charge à 10 ampères, les charges ayant lieu chaque fois à saturation.

Partant de cette supposition toute gratuite, Fontaine établit, par le calcul, qu'après

1000 h.	de formation	83 kg.	de plomb	rendent	un	cheval-heure
2000 h.	—	47 kg.	—	—		—
3000 h.	—	32,8 kg.	—	—		—
4000 h.	—	25 kg.	—	—		—

Accumulateur de Parod. — Les plaques de cet accumulateur, au lieu d'être des feuilles massives, sont composées d'une âme en cuivre hermétiquement enveloppée dans un revêtement en plomb.

Accumulateur de Jarriant. — Cet accumulateur se compose de fine grenaille de plomb, tant au pôle positif qu'au pôle négatif, dont les grains sont maintenus serrés les uns contre les autres au moyen d'une enveloppe en diaphragme quelconque.

Accumulateur de Pezzer et de Carpentier (1881). — Les électrodes sont constituées par la juxtaposition d'un certain nombre de bandes de plomb ondulées réunies par une soudure autogène. L'une des électrodes plonge dans un vase rempli d'eau acidulée et l'autre dans un vase extérieur contenant également de l'eau acidulée.

Accumulateur de Meritens. — Lamelles de plomb carrées de 15 cm. de côté et de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Ces lamelles sont empilées les unes sur les autres, de façon qu'entre chaque lamelle il y ait un très petit intervalle qui permet la libre circulation de l'acide sulfurique étendu.

Accumulateur de Tamine (1866). — L'élément se compose d'un positif à lames accouplées et d'un négatif formé par une mince feuille de plomb de 1 mm. d'épaisseur. E = 2,3 volts.

La composition du liquide est la suivante :

Solution saturée de sulfate de zinc.....	1000 parties
Acide sulfurique à 10°.....	500
Sulfate d'ammonium	50
— de mercure.....	50

On fait d'abord la solution de sulfate d'ammonium et

de sulfate de mercure ; on la verse dans l'acide et l'on y ajoute ensuite le sulfate de zinc.

On commence par former l'élément dans un bain acidulé ordinaire, puis on le décharge lentement dans la solution indiquée ci-dessus.

Accumulateur de Arnould et de Tamine n° 1. Autour d'une baguette en verre on enroule un fil de plomb d'une grande longueur, de manière à serrer les spires les unes contre les autres. Autour de cette première rangée de spires on place une feuille de papier parcheminé qu'on maintient dans sa position au moyen d'un fil de laine. Une deuxième rangée de spires est ensuite enroulée autour du papier parcheminé. Chaque rangée est terminée par un bout de fil qui forme le pôle de l'électrode. On emploie généralement de 4 à 8 rangées de spires de fil métallique. Le bain est de l'acide sulfurique étendu.

Le papier parcheminé, ainsi que le font remarquer Arnould et Tamine, se détruit assez rapidement ; il finit par former une véritable bouillie et les électrodes arrivent alors en contact, ce qui met l'appareil hors d'usage.

Arnould et Tamine ont essayé, dans leurs recherches, toutes les matières organiques possibles, feutre, flanelle, drap, etc., pour séparer les électrodes, et ils sont arrivés à l'entière conviction qu'aucune d'elles ne peut résister 6 mois, soit à l'action du courant électrique, soit à celle de l'acide. Il est préférable de remplacer toutes ces matières par des disques très minces en terre poreuse.

Accumulateur de Montaud (1885). — Lames

rectangulaires en plomb, disposées comme l'indique la figure 100.

Fig. 100. — Accumulateur de Montaud hors de son vase.

Les figures 101, 102 et 103 montrent les détails de cet accumulateur.

Fig. 101. — Plaque de l'accumulateur de Montaud.

Positif : plomb, peroxyde obtenu par voie galvanique (électrolyse d'une solution de plombate de potassium).

Négatif : plomb recouvert de plomb réduit obtenu également par l'électrolyse d'une solution de plombate de potassium.

Cette dernière électrode,

après avoir été soigneusement lavée, est soumise à une forte pression (1).

Pour former cet accumulateur, on emploie un courant de 54 millièmes d'ampère par centimètre carré.

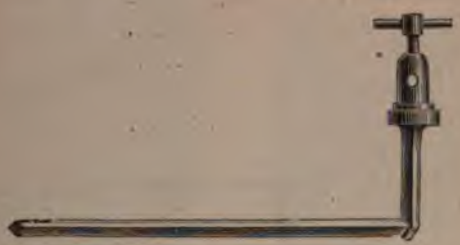


Fig. 102. — Tringle de l'accumulateur de Montaud.

On ne change pas pendant la charge le sens du courant; une plaque positive, par exemple, doit rester toujours positive. Suivant d'Arsonval, pour donner à 1 mètre carré de plomb une capacité de 20 ampères-heure, il faudrait seulement $\frac{1}{4}$ d'heure de traitement.

Fig. 103. — Peigne de l'accumulateur de Montaud.

L'eau acidulée employée dans cet accumulateur renferme 13 parties d'eau

(1) Cet accumulateur diffère donc de celui de Planté en ce que les électrodes, au lieu d'être *formées* dans l'acide sulfurique dilué, sont formées dans une solution de plombate de potassium.

et 2 parties d'acide sulfurique du commerce à 66° Baumé.

Constantes électriques.

Poids du plomb	10 kilogrammes
Capacité totale	100 ampères-heure
Surface	2 mètres carrés
Charge au régime de	20 ampères
Décharge 68,5 ampères-heure au régime de	40 ampères
Force électromotrice	1,85 volt

Accumulateur de Arnould et de Tamine n° 2. Plaques constituées par des séries de fils en plomb parallèles, de même longueur, et aussi jointifs que possible; les extrémités des piles sont réunies par une soudure autogène.

Accumulateur de E. Reynier et de Simmen (1885). — Les électrodes se composent de filaments de plomb comprimés à la presse. Ces filaments s'obtiennent en versant du plomb fondu dans un récipient préalablement chauffé, dont le fond est percé d'ajustages de dimensions et formes convenables.

Le métal *file* en jets liquides à travers ces ajustages et vient se refroidir brusquement dans un bassin rempli d'eau, au fond duquel il se précipite à l'état solide.

Accumulateur de E. Reynier. — Les électrodes sont constituées par des plaques plissées et enchâssées dans un cadre muni de prolongements qui servent de supports et de conducteurs (fig. 104 et 105).

Il y a plusieurs modèles d'accumulateurs Reynier. Les

figures 106 et 107 représentent l'une un modèle à 5

Fig. 104. — Plaque de l'accumulateur de Reynier.

Fig. 105. — Plissé de la plaque de Reynier.

plaques et l'autre un modèle à 27 plaques.

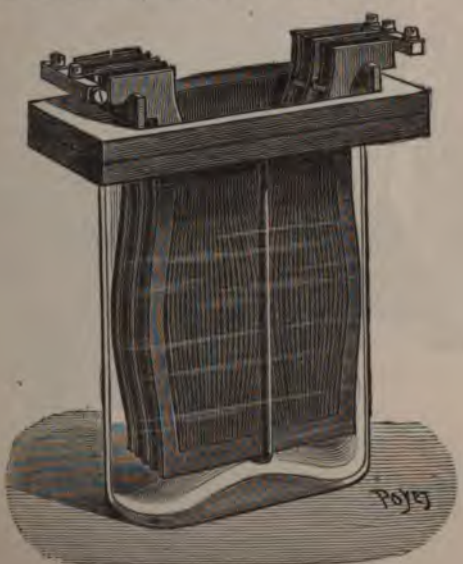


Fig. 106. — Accumulateur de Reynier à 5 plaques.

Fig. 107. — Accumulateur de Reynier à 25 plaques.

Accumulateur de Bernados (1887). — Les électrodes sont constituées par des cadres en plomb sur lesquels sont soudées un grand nombre de bandes de même métal, alternativement droites et ondulées.

La fig. 108 représente une plaque de ce genre, les figures 109 et 110 une bande de plomb avant et après qu'on lui a donné la forme voulue.

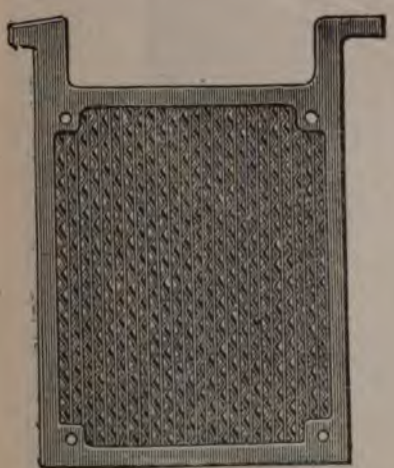


Fig. 108. — Plaque de l'accumulateur de Bernados.

Fig. 109 et 110.

La figure 111 représente l'ensemble d'un accumulateur Bernados contenant 5 plaques négatives et 4 positives.

Accumulateur de C. Smith (1887). — Le seul ca-

FIG. 111. — Accumulateur de Bernados.

ractère nouveau de cet accumulateur consiste dans l'emploi de petites bandes de feuilles de plomb disposées de champ dans des pentes à angles droits.

La figure 112 représente une coupe de l'accumulateur Smith.

a. Grille à rainures rectangulaires remplies par des bandes de plomb.

b. Guides en vulcanite ou toute autre substance isolante dans lesquels sont placées les plaques *a*.

cc. Plaques perforées en vulcanite, placées entre chaque paire de plaques de plomb et destinées à empêcher la formation de courts circuits par suite de matières nuisibles ou sels grimpants.

Fig. 112.

(b) *Les électrodes sont en plomb spongieux poreux ou cristallisé.*

Accumulateur de Sellon et de Wolckmar.

Lames de plomb percées de trous et contournées de différentes façons ; ces lames ont 4 mm. d'épaisseur et les trous sont éloignés l'un de l'autre de 2 mm. Les trous sont remplis par du plomb spongieux.

Accumulateur de Changy. — Electrodes constituées par des masses de plomb très divisées obenues en fondant du plomb et le projetant ensuite d'une certaine manière sur une surface refroidie. Ce plomb, ainsi divisé, est placé dans un vase partagé en deux compartiments par une cloison poreuse et contenant chacun une lame de plomb.

Accumulateur de Watt. — Plaques formées par une sorte de poussière de plomb comprimée. On obtient cette poussière de plomb en soumettant un courant de plomb fondu à l'action d'un jet de vapeur ou d'air surchauffé de manière à lancer le plomb sous forme de pluie, que l'on condense dans un récipient froid.

Accumulateur de Kabath n° 2. — Les électrodes sont constituées par des enveloppes de plomb perforées, remplies de plomb spongieux, obtenu en précipitant une solution d'acétate de plomb à 8 pour cent par une lame de zinc et lavant ensuite le dépôt métallique.

Accumulateur de Pfeifer (1883). — Lames de plomb recouvertes d'une couche de plomb spongieux obtenu par la décomposition de l'acétate de plomb, au moyen d'un courant électrique.

Accumulateur de Fitz-Gérald, de Crompton, de Biggs et de Beaumont (1882). — Electrodes en plomb très poreux obtenues par l'action de l'électrolyse sur des alliages de sodium, zinc, cadmium, fer, antimoine

ou cuivre, formés d'un ou de plusieurs de ces métaux et de plomb. L'électrolyse a pour but d'éliminer ces métaux et de laisser le plomb sous forme d'une éponge.

Accumulateur de Monnier (1884). — Plaques de plomb spongieux obtenues en traitant par la soude et l'acide sulfurique dilué un alliage de plomb et de zinc.

L'accumulateur renfermant 19 kg. de plaques et 4 kg. d'eau acidulée pèse en tout 29 kg. Il peut débiter 23 ampères, avec une f. é-m. de 1,86 volt, et fournir 520000 coulombs (144 ampères-heures), ce qui représente environ un tiers de cheval-heure (E. Reynier).

Accumulateur de Schulze. — Pour obtenir des électrodes en plomb spongieux, Schulze recouvre les plaques de plomb d'une pâte de soufre, il les chauffe et forme ainsi une couche de sulfure de plomb. Par l'action du courant, le soufre se sépare et les lames de plomb prennent la constitution spongieuse nécessaire.

Suivant Tamine, la porosité est loin d'augmenter la capacité d'emmagasinement des accumulateurs et il convient, au contraire, de chercher à diminuer la porosité de la matière active.

Accumulateur de F. Leclerc et de C. Payen (1885). — Les électrodes sont formées par du plomb poreux cristallisé obtenu de la manière suivante.

On chauffe jusqu'à fusion complète du chlorure de plomb additionné de 5 à 10 pour cent de chlorure de zinc et l'on coule ensuite le mélange dans des moules en fonte de fer ou en plomb épais.

Après refroidissement on retire les plaques des moules, on les place entre deux lames de zinc et on plonge le tout dans une solution de chlorure d'ammonium.

Lorsque tout le chlorure de plomb a été réduit par le zinc, on retire les plaques de la solution, on les lave et on les *forme* par le procédé ordinaire.

On peut hâter la peroxydation des électrodes servant d'anodes en les exposant pendant quelque temps à l'action de l'air ou de l'oxygène sur un feu doux.

Pour arrêter automatiquement la charge des accumulateurs, Sellon place dans le liquide une sorte de densimètre ou de flotteur dont l'immersion varie avec la densité du liquide (1).

Ces différences de niveau agissent sur des contacts à mercure qui ouvrent ou ferment le circuit de la machine de charge.

ACTIONS CHIMIQUES PRODUITES DANS LES ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB

Théorie de Planté. — Sous l'action du courant primaire, l'eau se décompose; l'oxygène peroxyde l'électrode positive et l'hydrogène se porte sur l'électrode négative qui est toujours plus ou moins oxydée par son exposition à l'air.

Théorie de Faure — Transport d'une certaine quantité d'oxygène d'une électrode à l'autre, et *vice versa* suivant la proportion établie en électrochimie, et transformation de Pb en Pb^2O et de PbO^2 en Pb^2O^3.

(1) Aron a trouvé que la densité de la solution sulfurique varie constamment durant la charge et la décharge de l'accumulateur. Dans un cas spécial, Aron a observé le changement considérable de 1,175 à 1,065 de densité.

Théorie de Gladstone et de Tribe. — Pendant la charge :

$$(\text{Electrode}+)\ SO^4Pb + O = PbO^2 + SO^3$$
$$(\text{Electrode}-)\ SO^4Pb + H^2 = Pb + SO^4H^2.$$

Pendant la décharge :

$$\overset{-}{Pb} + 2\,SO^3 + Aq + \overset{+}{Pb}O^2 = SO^4\overset{-}{Pb} + Aq + SO^4\overset{+}{Pb}.$$

En définitive, il y aurait pendant la charge réduction du sulfate de plomb à l'électrode négative et oxydation du sulfate de plomb à l'électrode positive dont les produits seraient du peroxyde de plomb et de l'anhydride sulfurique, lequel, au contact de l'eau, se transformerait en acide sulfurique ordinaire.

Pendant la décharge il y aurait production de sulfate de plomb sur les deux électrodes.

Théorie de Frankland. — Pendant la décharge d'un accumulateur les effets chimiques seraient les suivants :

1° L'électrolysation de l'acide sulfurique hexabasique, comme pendant la charge ;

2° La transformation de l'anhydride sulfurique en acide sulfurique hexabasique ;

3° L'action chimique sur le dépôt de la lame, qui, primitivement positive, est devenue négative, c'est-à-dire celle d'où s'échappe le courant positif par le circuit extérieur :

$$PbO^2 + H^2 = PbO + H^2O.$$

L'oxyde de plomb, ainsi formé, est immédiatement converti en sulfate de plomb :

$$PbO + SO^6H^6 = SO^4Pb + 3\,H^2O.$$

4° L'action chimique sur le dépôt de la lame négative devenue actuellement positive :

$$Pb + O + SO^6H^6 = SO^4Pb + 3\,H^2O.$$

Ainsi, pendant la décharge d'un accumulateur, comme pendant la charge, l'action initiale est due à l'électrolysation de l'acide sulfurique *hexabasique*. L'oxygène éliminé sur la lame positive convertit le métal réduit de cette lame en oxyde de plomb, tandis que l'hydrogène transforme dans le même oxyde le peroxyde de plomb de l'autre lame. Dans les deux cas cet oxyde de plomb est de suite converti en sulfate de plomb par l'acide sulfurique ambiant, remettant ainsi les deux lames dans les conditions où elles se trouvaient avant le commencement de la charge.

Théorie de Tamine. — Pendant la *charge*, le courant primaire a uniquement pour résultat de décomposer l'eau H^2O en produisant sur l'électrode positive une couche de peroxyde de plomb PbO^2 et de réduire à l'état de Pb, sur l'électrode négative, la couche d'oxyde qui s'y était formée pendant la charge précédente.

Pendant la *décharge*, le peroxyde de plomb, par suite de sa grande affinité pour H, décompose *uniquement* l'eau et est ramené à un état d'oxydation moindre PbO, tandis que l'électrode négative se recouvre à son tour d'une couche d'oxyde plombique PbO.

Telles seraient les actions principales qui se produiraient dans un accumulateur à base de plomb.

Mais, indépendamment de ces actions principales, il se produit des actions secondaires, lesquelles résultent, non pas de l'électrolyse elle-même, mais de la combi-

naison de l'oxyde de plomb qui s'est formé sur les deux électrodes avec l'acide faisant partie du bain.

En résumé, Tamine partage l'avis émis par Planté en admettant toutefois qu'une action secondaire suit la première.

L'action secondaire peut se formuler ainsi :

$$PbO + SO^4H^2 = SO^4Pb + H^2O.$$

C'est, en définitive, l'opinion de Frankland, avec cette différence que Tamine ne recourt pas à l'existence d'un acide sulfurique hexabasique.

THERMOCHIMIE DES ACCUMULATEURS

La chaleur de formation du peroxyde de plomb étant connue (1), on peut aisément examiner les réactions chimiques qui se produisent sur les deux plaques des accumulateurs à électrodes de plomb.

Suivant Tscheltzow (1884) les quatre hypothèses possibles sont les suivantes.

(*a*) — Soit PbO^2 réduit par l'hydrogène du pôle négatif.

La réaction dégage.

$$+H^2,O - \frac{1}{2}(PbO,O) - \frac{1}{2}(Pb,O) = 37,20 \text{ cal.}$$

(*b*) — Soit PbO^2 transformé en SO^4Pb ; le dégagement de chaleur est égal à

$$+(H^2,O) + (PbO,H^2SO^4Aq) - (PbO,O) = 81,5 \text{ cal.}$$

(1) $PbO + O = 12,14$ cal. et $Pb + O^2 = 63,14$ cal. (Tscheltzow).

(*c*) — Soit le plomb négatif transformé en sulfate, et PbO^2 en Pb.

La réaction dégage :

$$-(H^2,O)+(Pb,O)+(PbO,H^2SO^4Aq)$$
$$-\frac{1}{2}(PbO,O)-\frac{1}{2}(Pb,O)+(H^2,O)=44,30 \text{ cal.}$$

(*d*) — Soit la sulfatation des deux électrodes.

Le dégagement de chaleur est égal à

$$-(H^2,O)+(Pb,O)+(PbO,H^2SO^4Aq)-(PbO,O)$$
$$+(H^2,O)+(PbO,H^2SO^4Aq)=88,60 \text{ cal.}$$

D'après les formules de W. Thomson et de D. Tommasi, la réaction doit donner :

	W. Thomson	D. Tommasi
Réaction (*a*)..	0,81 volt	0,80 volt
— (*b*).....	1,77	1,76
— (*c*).....	0,96	0,95
— (*d*).....	1,93	1,91

Or, la mesure directe donne pour la f. é-m. de l'accumulateur au plomb de 2 à 1,9 volt.

Ainsi, dit Tscheltzow, l'on peut regarder comme bien établi que, dans le couple de Planté, la réaction fondamentale consiste dans la sulfatation des deux électrodes.

(*B.*) ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB AMALGAMÉ

Accumulateur de Sutton. — Electrodes de plomb amalgamé plongeant dans de l'acide sulfurique dilué.

Selon Sutton, en amalgamant les plaques de plomb,

elles se peroxydent beaucoup plus rapidement et beaucoup plus uniformément, quand on les emploie comme anodes, et alors l'action locale disparaît complètement.

Accumulateur de Nézeraux (1885). — Un couple de cet accumulateur se compose de deux lames en plomb fondu, cannelées ou quadrillées sur les deux faces, et garnies chacune d'une couche spongieuse d'amalgame, dont l'épaisseur au-dessus du quadrillage ou du cannelage est limitée par un encadrement formant saillie autour des lames.

Pour obtenir l'amalgame de plomb on fond une certaine quantité de ce métal dans un vase de fer et, après fusion, on y ajoute la moitié du poids de mercure. Après refroidissement, l'amalgame est broyé au pilon et puis tamisé. La poudre ainsi obtenue, mise à sec sur les lames polaires et comprimée légèrement à la presse, forme des couches adhérentes qui acquièrent une notable solidité si on les expose à l'air quelques jours après les avoir mouillées d'eau acidulée. Ces plaques sont ensuite disposées dans un bain acidulé par $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique et soumises à l'action d'un courant électrique de 1 à 2 ampères par kilogramme.

« La capacité industrielle d'emmagasinement de cet accumulateur, dit Nézeraux, peut, avec des plaques contenant 70 % de plomb spongieux et une détente (?) de $\frac{1}{10}$ seulement de la f. é-m., atteindre le chiffre de 18 à 20000 kilogrammètres, par kilogramme de plaque. »

Accumulateur de Kalischer (1886). — *Positif:* plomb ; *négatif:* plomb amalgamé.

On charge l'accumulateur avec de l'eau acidulée contenant un peu de chlorure mercurique. L'addition du sel

mercurique aurait pour but d'empêcher que le plomb qui se dépose sur la cathode soit à l'état de cristaux.

(C.) ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB PRÉALABLEMENT RECOUVERTES D'UNE COUCHE D'OXYDE DE PLOMB NON GALVANIQUE.

Accumulateur de Faure (1881). — Cet accumulateur se compose de lames de plomb à la surface desquelles se trouve une couche de minium sous forme de pâte comprimée. Ces lames sont recouvertes par du feutre et plongent dans l'eau acidulée. E = 2,057 à 2,165 volts.

La Commission présidée par Tresca, à l'exposition d'électricité de 1881, a fourni pour cet accumulateur les renseignements suivants :

Rendement en quantité (1).....	90 %
— en travail électrique (2).....	60
— en travail mécanique (3).....	40

D'Arsonval s'est également occupé de l'étude de cet accumulateur et a trouvé :

Rendement en quantité.....	84,34 %
— en travail électrique.....	62,44
— en travail mécanique.....	46,50

Accumulateur de Faure-Sellon-Volckmar. Les lames se composent d'un grillage en plomb fondu et coulé dans un moule approprié. Les lames positives (oxydées) ont un réseau plus serré que les lames négatives (réduites).

(1) Différence entre la quantité d'électricité (coulombs) introduite dans l'accumulateur et celle qui en est sortie.

(2) Travail emmagasiné.

(3) Travail total.

Ces lames sont formées de deux grilles rivées ensemble, avec leurs dépouilles dirigées vers l'intérieur, de manière à emprisonner la matière active dans des cellules retenues vers l'extérieur (fig. 113 et 114).

Fig. 113. — Electrode en deux pièces (coupe)

Fig. 114. — Electrode en deux pièces (vue de face)

Modèle de l'accumulateur Faure-Sellon-Volckmar de 1883 (Philippart Frères).

Les trous carrés de chaque série de plaques sont remplis d'une pâte de litharge pour les plaques négatives et de minium pour les plaques positives.

Le passage du courant réduit la litharge et peroxyde le minium, qui restent emprisonnés dans les alvéoles des plaques, sous la nouvelle combinaison chimique produite par le passage du courant de charge.

Accumulateur de Faure-Sellon-Volckmar (nouveau système). — Dans ce système, les électrodes sont à *âme gaufrée*.

La figure 115 représente une grille de cet accumulateur

en alliage de plomb et d'antimoine inaltérable, et la

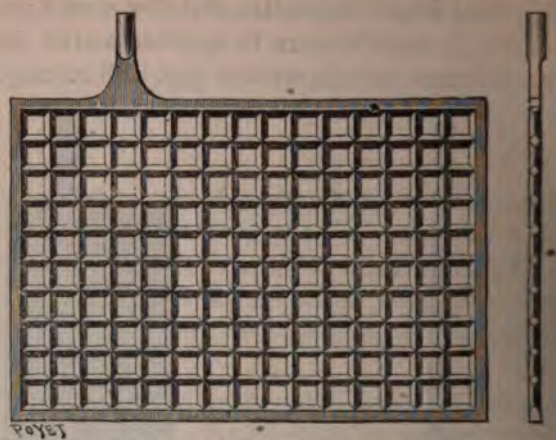


FIG. 115. — Grille de Sellon-Volckmar en alliage inaltérable. (Philippart Frères).

figure 116 représente la même grille remplie d'oxyde de plomb.

FIG. 116. — Electrode formée, de Faure-Sellon-Volckmar. (Philippart Frères).

Les *grilles* une fois remplies d'oxyde de plomb sont introduites dans une cuve rectangulaire en bois recouverte intérieurement d'une substance inattaquable par l'acide sulfurique dilué (fig. 117).

FIG. 117.— Accumulateur de Faure-Sellon-Volckmar (Philippart Frères).

Les nouvelles électrodes de cet accumulateur présentent, suivant Philippart Frères, les avantages suivants :

1° Les matières actives (litharge et minium), encastrées dans des cellules évasées, sont en quelque sorte rivées sur l'âme inaltérable de la plaque, et ne peuvent pas se détacher;

2° Les arêtes du grillage, réduites au minimum, laissent les matières actives en contact avec le liquide sur la presque totalité des surfaces extérieures de la plaque, d'où une résistance électrique réduite au minimum et une grande intensité du courant normal à la charge et à la décharge.

Accumulateur de Philippart Frères (1888). Les plaques de cet accumulateur sont du système Faure-Sellon-Volckmar, mais elles se distinguent des modèles connus par leur mode d'assemblage.

Toutes les électrodes sont fabriquées par paire (fig. 118). Chaque paire se compose d'une positive et d'une né-

Fig. 118. — Plaque jumelle (Philippart Frères).

gative, réunies par un pont en alliage de plomb et d'antimoine.

Pour monter la batterie, on place tous les récipients bout à bout. Les positives extrêmes, réunies entre elles par un collecteur-pôle ordinaire, sont placées dans le récipient n° 1. Entre ces positives on place les négatives d'un pareil nombre de plaques jumelles, dont les positives rentrent naturellement dans le récipient n° 2. Des fourchettes isolantes en verre sont placées à cheval sur les plaques, de distance en distance, et maintiennent leur écartement. Entre les positives de l'accumulateur n° 2 on place les négatives d'une deuxième série de plaques jumelles, dont les positives prennent place dans le récipient n° 3, et ainsi de suite jusqu'au bout de la série. Le dernier accumulateur reçoit des négatives reliées entre elles par un collecteur ordinaire, qui est le pôle négatif de la batterie.

La figure 119 montre le nouveau montage à plaque

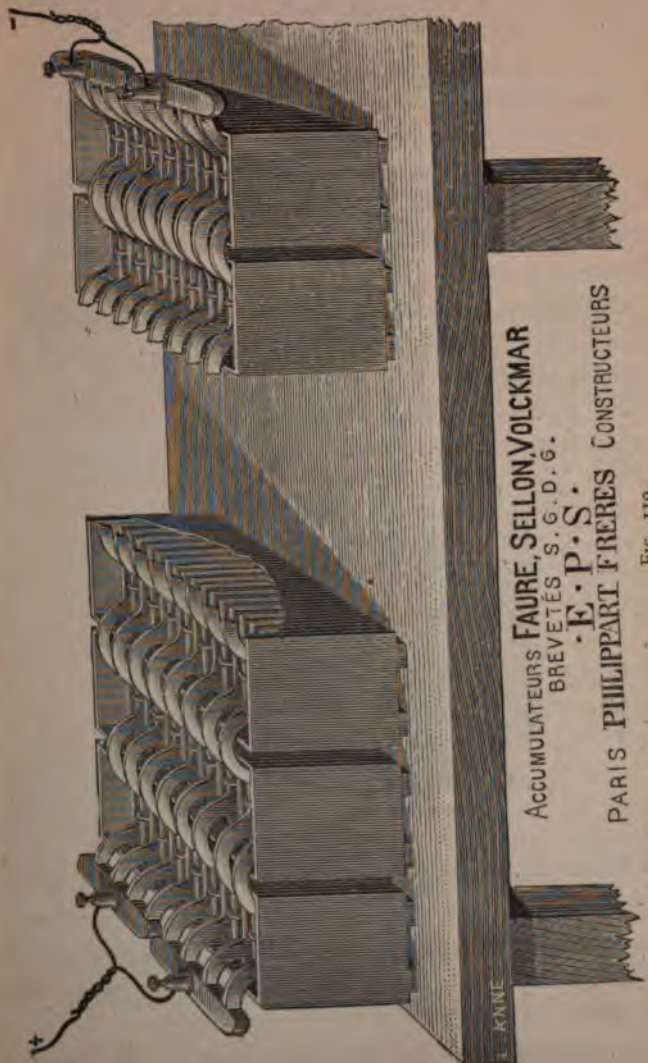

+
-
ACCUMULATEURS FAURE, SELLON, VOLCKMAR
BREVETÉS S.G.D.G.
·F·P·S·
PARIS PHILIPPART FRÈRES CONSTRUCTEURS
L. KANE

Fig. 119.

jumelles amovibles supprimant les soudures et les jonctions.

Les principaux avantages du nouveau système d'assemblage sont :

1° L'indépendance des plaques ;

2° L'absence de toute soudure et de toutes jonctions, bornes, etc., hormis aux accumulateurs extrêmes. Les contacts d'accumulateur à accumulateur sont donc parfaitement assurés.

Accumulateur de Julien. — Les électrodes se composent d'un alliage où entrent 92 % de plomb, 3,5 % d'antimoine et 4,5 % de mercure.

Ces électrodes (fig. 120) ont la forme d'un canevas, dans les creux duquel on a comprimé de la litharge pour

FIG. 120. — Accumulateur de Julien.

les électrodes négatives et du minium pour les électrodes positives.

Accumulateur de Kornblüh. — Chaque électrode se compose d'une grille de plomb à nervures, entre lesquelles on comprime à la presse du minium.

Accumulateur de Somzée (1883). — Lames cel-

lulaires en forme de gaufre simple ou double qui, par leur réunion, forment un alvéole dans lequel on place de l'oxyde de plomb.

Accumulateur de Farbakg et Schenk. — Les électrodes sont constituées par un grillage en plomb rempli avec les mélanges suivants.

Plaques négatives : Pâte formée de 95 °/₀ d'oxyde de plomb, 5 °/₀ de pierre ponce et Q. S. de solution à 25 °/₀ d'acide sulfurique.

Plaques positives : Pâte formée de 47 °/₀ d'oxyde de plomb, 48 °/₀ de minium, 5 °/₀ de coke en petits grains et Q. S. de solution à 25 °/₀ d'acide sulfurique.

On laisse ensuite sécher les plaques avant de les employer.

Accumulateur de Nolf (1883). — Lames de plomb recouvertes de minium plongeant dans une solution de potasse ou de soude.

Suivant Nolf, l'usage d'une solution alcaline aurait pour avantage de se recomposer continuellement sans jamais être ni appauvrie, ni inutilisée.

Accumulateur de P. Gadot (1888). — Les plaques de cet accumulateur sont formées de deux parties qui, en se juxtaposant, emprisonnent la matière active (oxyde de plomb) et l'empêchent de tomber (fig. 121).

Fig. 121. — Plaque de l'accumulateur de P. Gadot.

La figure 122 donne la vue perspective de cet accumulateur.

J. Laffargue, qui a étudié cet accumulateur, nous fournit les renseignement suivants.

L'accumulateur renfermait 10 plaques négatives et 9 plaques positives. Le poids de la matière active était

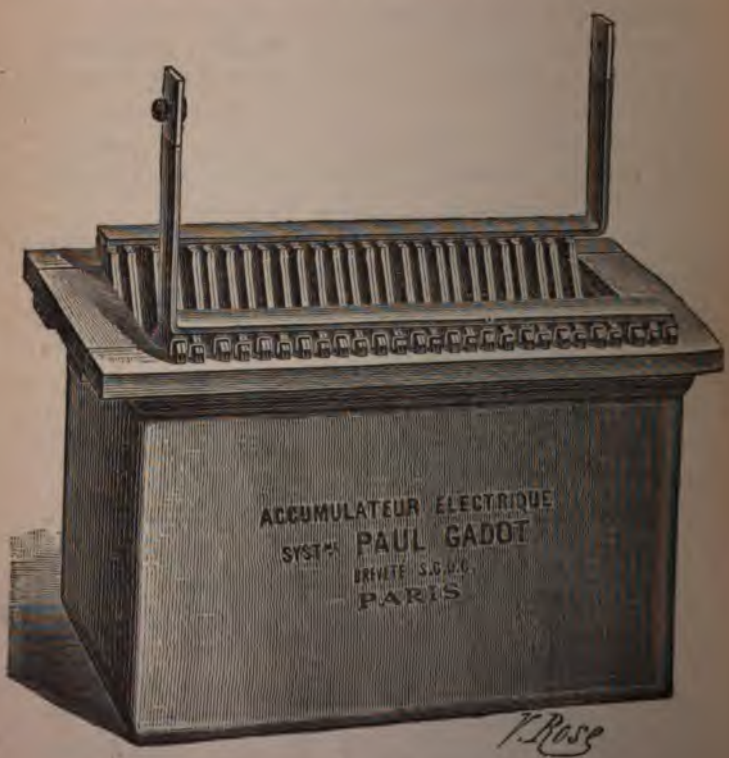


Fig. 122.

de 7,925 kg. et le poids de la matière inactive (support) était de 8,341 kg. Tous calculs faits, et en tenant

compte à chaque instant du débit mesuré, Laffargue a trouvé un total de 225,7 ampères-heure *utilisables* ; ce qui fait exactement 13,88 ampères-heure utilisables par kilogramme de plaques.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe ci-contre (fig. 123).

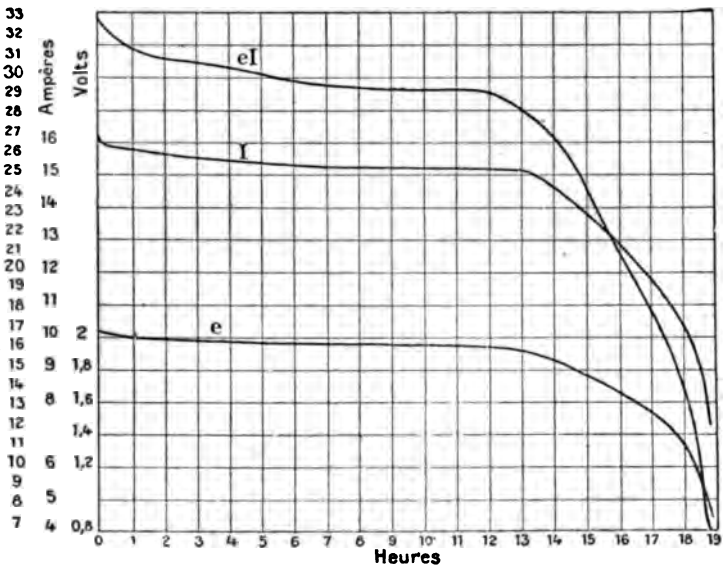


Fig. 123.

Accumulateur de Jarriant (1888). — Les électrodes sont en plomb durci de 3,5 mm. d'épaisseur, à quadrillage renforcé par 4 nervures (fig. 124).

Les cellules qui ont la forme d'un losange sont remplies par une pâte de minium et d'eau acidulée sulfurique au $\frac{1}{5}$.

Chaque plaque de plomb pèse 810 g. et est empâtée de 400 g. de minium.

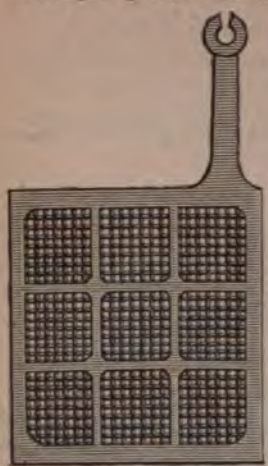


Fig. 124. — Plaque de l'accumulateur de Jarriant.

Le type normal est constitué par 29 plaques maintenues entre deux planchettes en bois; des jarretières de caoutchouc maintiennent l'écartement qui n'est que de 7,5 mm. entre les faces de chaque plaque (fig. 125).

Le liquide employé est de l'eau acidulée sulfurique à 12 pour cent.

Cet accumulateur, dont le poids total des 29 plaques est 35 kg., convenablement chargé, produit à la décharge un courant utilisable de 647 watts heures, soit un rendement de plus de 76 pour cent.

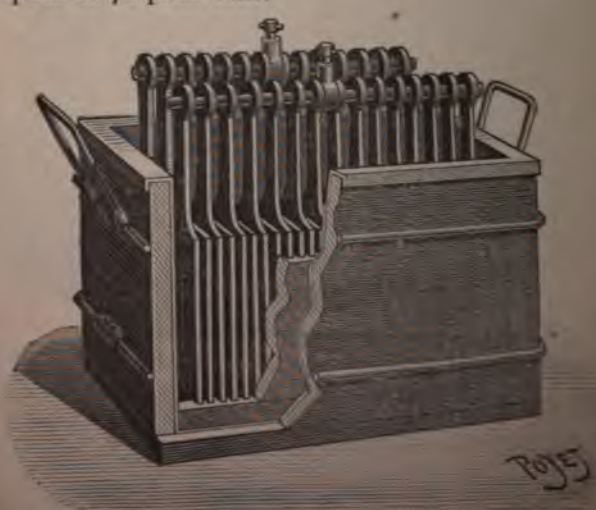


Fig. 125. — Accumulateur de Jarriant.

Accumulateur de Drake et Gorham (1888). Les électrodes sont constituées par un grillage formé par un alliage de plomb, rempli d'un mélange d'oxydes plombiques (fig. 126).

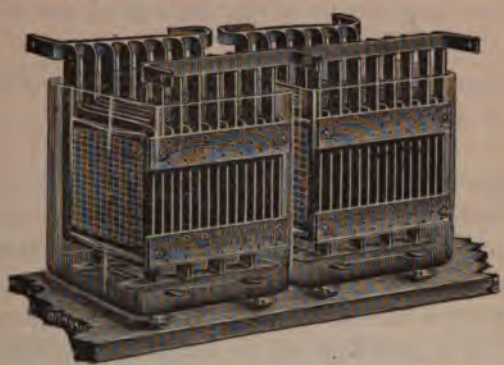


FIG. 126. — Accumulateur de Drake et Gorham.

Les inventeurs n'indiquent ni la composition de l'alliage, ni celle du mélange d'oxydes de plomb.

Cet accumulateur se distingue de ceux du même type précédemment décrits par plusieurs perfectionnements assez ingénieux qui ont été apportés à sa construction.

(D.) ACCUMULATEURS A ÉLECTRODE POSITIVE EN PLOMB ET A ÉLECTRODE NÉGATIVE EN ZINC, CUIVRE, ETC.

Accumulateurs au zinc.

Accumulateur de d'Arsonval (1880). — *Négatif :* lame de zinc. *Positif :* lame de charbon entouré de *cendrée* (grenaille de plomb très fine), contenue dans un vase

poreux plongeant dans une solution concentrée de sulfate de zinc.

Sous l'action du courant voltaïque, le sel de zinc se trouve électrolysé, le zinc se dépose sur la lame de zinc, et l'oxygène vient former sur la cendrée du peroxyde de plomb.

Van Olande avait aussi, de son côté, imaginé une électrode à grenaille de plomb.

Accumulateur de E. Reynier (1883). — Cet accumulateur, qui a la forme d'un tonneau, se compose d'une lame de plomb peroxydée galvaniquement, à grande surface, mise en présence d'une lame de plomb lisse dans une solution acidulée de sulfate de zinc; cette lame sert de conducteur et de support au zinc métallique, libéré par le courant de charge. E = 2,37 volts.

Le modèle industriel n° 1 au zinc possède quatre positifs et trois négatifs, et ses constantes sont :

Surface des quatre positifs = 200 dcm²
Poids des quatre positifs = 8,200 kg.

E, force électromotrice	2,37 volts.
R, résistance moyenne	0.02 ohm.
I, intensité normale du courant de décharge.	25 ampères.
i, intensité normale du courant de charge	5 à 10 ampères.
Q, capacité d'accumulation	550 000 coulombs.
$\frac{EI}{g}$, travail total par seconde	5,7 kgm.
$\frac{QE}{g}$, travail emmagasiné	130 000 kgm.

L'équation chimique de la décharge peut, selon Reynier, être formulée ainsi :

$$Zn + 2SO^3 + Aq + PbO^2 = SO^4Pb + Aq + SO^4Zn.$$

Reynier fait figurer dans ces équations Aq pour signaler l'intervention indispensable de l'eau, sans préjuger le nombre des molécules engagées (1, 2, 3.....).

Constantes de l'accumulateur Reynier n° 2.

Surface de l'électrode positive (plomb)	= 60 dcm²
— des électrodes négatives (zinc)	= 5 dcm²
Poids de l'électrode positive.....	= 2,200 kg.
— des électrodes négatives.....	= 0,740 kg.
Force électromotrice.....	2,37 volts.
Résistance moyenne.....	0,06 ohm.
Intensité normale du courant de décharge...	5 à 7 ampères.
Intensité du courant de charge.....	1 à 3 ampères.
Capacité d'accumulation — Après 100 h. de formation	100000 coulombs.
Capacité d'accumulation — Après 200 h. de formation	150000 coulombs.

Accumulateur de Bœttcher (1883). — Zinc-plomb peroxydé, sulfate de zinc acidulé par de l'acide acétique. E = 2,5 volts.

Accumulateur de Sutton (1881). — Zinc-plomb amalgamé, solution de sulfate de zinc.

Suivant Sutton, le plomb amalgamé s'oxyderait plus rapidement et beaucoup plus uniformément que le plomb ordinaire.

Accumulateurs au cuivre.

Accumulateur de Sutton (1881). — *Négatif:* cuivre réduit. *Positif:* plomb peroxydé. Solution acidulée de sulfate de cuivre.

Lorsqu'on charge cet accumulateur, le sulfate de cuivre se décompose, le cuivre se dépose sur les parois du

récipient (lequel est en cuivre), tandis que l'oxygène, se portant sur le plomb, se combine avec celui-ci pour transformer la surface de cette électrode en peroxyde de plomb.

Accumulateur de E. Reynier (1883). — Cet accumulateur se compose d'une lame de plomb peroxydée galvaniquement à grande surface, mise en présence d'une lame de plomb lisse dans une solution acidulée de sulfate de cuivre ; cette lame sert de conducteur et de support au cuivre libéré par le courant de charge. E = 1,26 volt.

L'équation chimique de la décharge peut, selon Reynier, se formuler ainsi :

$$Cu + 2\,SO^3 + Aq + PbO^2 = SO^4Pb + Aq + SO^4Cu.$$

Reynier fait figurer dans ces équations Aq pour signaler l'intervention indispensable de l'eau sans préjuger le nombre des molécules engagées (1, 2, 3.....).

Les constantes physiques de cet accumulateur sont les suivantes :

Surface de l'électrode positive (plomb).....	60 dcm²
— des électrodes négatives (cuivre).....	5 dcm²
Poids de l'électrode positive.....	2,200 kg.
— des électrodes négatives.....	0,700 kg.
Force électromotrice.....	1,26 volt
Résistance moyenne.....	0,06 ohm
Intensité normale du courant de décharge...	5 à 7 ampères
Intensité du courant de charge.....	1 à 3 ampères
Capacité d'accumulation { Après 100 h. de formation.	100000 coulombs
Capacité d'accumulation { Après 200 h. de formation.	150000 coulombs

Accumulateur de Arnould et de Tamine. — Les deux électrodes sont constituées par des rangées alter-

natives de fils de plomb et de fils de cuivre ; le bain se compose d'une solution saturée de sulfate de cuivre légèrement acidulée.

Accumulateurs à négatifs divers.

Accumulateurs de Rousse. — (*a*) Lame de tôle mince-plomb ; solution concentrée de sulfate d'ammonium.

(*b*) Palladium-plomb ; acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. Le palladium absorbe plus de neuf cents fois son volume d'hydrogène.

(*c*) Lame de tôle mince-plomb recouverte de litharge ou de carbonate de plomb ; solution concentrée de sulfate d'ammonium.

Accumulateur de Sutton. — Fer-plomb amalgamé, solution de sulfate ferreux. En amalgamant le plomb l'oxydation a lieu plus rapidement et d'une manière plus uniforme.

(*E*) ACCUMULATEURS DIVERS

Accumulateur de Pilleux. — Plat métallique en plomb légèrement creux, rempli d'une pâte claire de sulfate de plomb aiguisée avec de l'acide sulfurique à laquelle est superposée, avec l'intermédiaire d'un morceau de toile, une autre pâte d'oxyde de plomb combiné à du vinaigre.

Accumulateur de Aron (1882). — Plaques de

métal ou de charbon recouvertes d'une pâte formée de collodion et de peroxyde de plomb ou de plomb très divisé.

Accumulateur de Tribe (1883). — Electrodes constituées par du peroxyde de plomb comprimé.

Accumulateur de Fitz-Gérald (1886). — *Positif:* plaque entièrement constituée par du peroxyde de plomb comprimé.

Négatif: plomb spongieux aggloméré.

Ces électrodes se préparent en mélangeant de la litharge avec du chlorure, du sulfate ou du chromate d'ammonium. On obtient ainsi une pâte qui devient ferme et cohérente au bout de quelque temps.

Le meilleur procédé consiste à mêler de l'oxyde de plomb, du plomb en poudre fine et une solution d'un sel qui sera décomposée graduellement par l'oxyde, comme par exemple du sulfate d'ammonium, tandis qu'une certaine proportion d'oxyde de plomb sera transformée en sulfate de plomb. Cette masse convertie par l'électrolyse en peroxyde de plomb est ce que Fitz-Gerald a nommé *lithanode.*

Les plaques ainsi préparées sont plongées dans l'eau acidulée et soumises à l'action du courant électrique.

Les plaques qui sont reliées au pôle négatif sont réduites :

$$PbO + H^2 = Pb + H^2O;$$

et celles qui sont reliées au pôle positif sont peroxydées:

$$PbO + O = PbO^2.$$

Accumulateur à électrodes en charbon de D. Tommasi (1881). — Cet accumulateur se compose d'une boîte rectangulaire de bois, enduite intérieurement d'un mastic isolant et inattaquable par l'acide sulfurique dilué. Dans l'intérieur de la boîte sont fixées des plaques en charbon aggloméré contenant de l'oxyde de plomb.

On remplit cet accumulateur avec de l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par de l'acide sulfurique pur, puis on le charge à la façon des accumulateurs ordinaires.

Réactions chimiques :

Au pôle positif : $PbO + O = PbO^2$,

Au pôle négatif : $PbO + H^2 = H^2O + Pb$.

Cet accumulateur présente les avantages suivants :

1° D'avoir, sous le même volume, un poids 5 à 6 fois moindre que les accumulateurs au plomb ;

2° De présenter une surface de plomb excessivement grande par rapport au poids de la plaque en charbon ;

3° De pouvoir se *former* très rapidement, ce qui constitue une économie de temps et d'argent.

Accumulateur de Gardener (1886). Cet accumulateur n'est qu'une modification de l'accumulateur au charbon de D. Tommasi.

Pour fabriquer les plaques de l'accumulateur Gardener, on mélange des parties égales de charbon en poudre et de minium ; trois parties de ce mélange sont mélangées avec une partie de magnésie calcinée. On ajoute ensuite une quantité suffisante d'eau-mère provenant de

la fabrication du sel pour en faire une pâte, que l'on introduit dans les cavités pratiquées sur des électrodes en plomb.

Accumulateur de Epstein (1866). — Les électrodes de cet accumulateur s'obtiennent de la façon suivante.

On mêle du plomb fondu avec du peroxyde de manganèse en poudre et l'on brasse énergiquement le mélange jusqu'à refroidissement complet ; on obtient ainsi une poudre uniforme composée de petits grains.

On forme ensuite, au moyen d'un mélange de cette poudre et d'eau, une pâte que l'on soumet à la pression hydraulique, de façon à en faire des plaques régulières. Pour obtenir la solidité de ces plaques, on pratique sur leur surface un certain nombre de rainures dans lesquelles on coule du plomb fondu.

Accumulateur de Barrier et Tourvieille (1883). Cet accumulateur, que les inventeurs désignent par *electrodock*, est construit avec des tubes de plomb filetés intérieurement et extérieurement ; ces tubes entrant les uns dans les autres, et laissant un intervalle entre chacun, les filets sont remplis d'un mastic spécial ; chaque tube est porté par un couvercle en bois qui est commun à tous ; puis les tubes sont réunis alternativement ensemble et un vase en verre ou en bois, fabriqué avec des douves provenant de tonneaux à pétrole, contient le tout.

Le mastic employé dans cet accumulateur se compose d'un mélange de litharge, de charbon en poudre et de permanganate de potasse ; le tout est trituré, mélangé au tamis, puis mêlé avec du glucose ou du sirop de

sucre, de façon à en faire une pâte. Les cylindres sont ensuite enduits intérieurement et extérieurement de cette pâte qui, aussitôt, se solidifie. Au bout d'un jour, on peut les monter sur leurs couvercles et les mettre immédiatement en formation.

Ce mastic est très solide et conserve sa solidité, même après la formation de l'accumulateur.

Accumulateur de Tamine. — Les électrodes de cet accumulateur sont constituées par des plaques agglomérées. Ces plaques sont obtenues de la manière suivante.

5 parties de résine ou d'un autre agglutinant, portée à sa température de fusion, cimente, sous la pression de 300 atmosphères environ, un mélange de 20 p. de peroxyde de plomb obtenu par voie électrochimique et de 75 p. de limaille de plomb, ou de morceaux de plomb affectant la forme de lames, fils, rubans, etc.

Ces derniers éléments ont surtout pour objet de donner une bonne répartition du courant dans l'intérieur de l'électrode. Chaque électrode est munie d'un gros fil de plomb, 3 mm. environ, qui a été introduit dans la plaque pendant qu'elle était à l'état de fusion.

Tamine a réalisé, avec ses plaques agglomérées, les diverses combinaisons suivantes :

ÉLECTRODE NÉGATIVE	ÉLECTRODE POSITIVE	ÉLECTROLYTE
Plaque agglomérée PbO^2	Plaque agglomérée PbO^2	Acide sulfurique étendu
Zinc	— — —	Sol. de sulfate de zinc
Cuivre	— — —	Sol. de sulfate de cuivre
Plaque agglomérée PbO^2	Plomb (1)	Acide sulfurique étendu
Charbon	Plaque agglomérée PbO^2	Sol. de sulfate de cuivre
Charbon	— — —	Sol. de sulfate de zinc
Plaque agglomérée PbO	Plaque agglomérée Pb^3O^4	Acide sulfurique étendu

(1) Electrode en plomb du type D (Voir la page 454).

Dans cette dernière combinaison, si l'on veut que la formation se fasse sur les deux électrodes d'une façon absolument égale, le poids de la litharge PbO devra être égal à 0,6 seulement du poids du minium Pb^3O^4.

Accumulateur de Maloney. — Plaque poreuse d'oxyde noir de manganèse, lame de charbon et acide sulfurique dilué.

Accumulateur de Rousse. — Lame de tôle mince, cylindre de ferro-manganèse et solution concentrée de sulfate d'ammonium.

Accumulateur de Varley. – Cet accumulateur se compose de lames de charbon mercurisé et de lames de charbon enduites de zinc amalgamé plongées dans une solution saturée de sulfate de zinc additionnée d'acide sulfurique.

Sous l'influence du courant, du zinc se dépose sur le charbon enduit d'amalgame de zinc et du sulfate mercurique se précipite sur le charbon mercurisé.

Accumulateur de Gimé (1885). — Cet accumulateur se compose d'un certain nombre de tubes de plomb perforés de fentes longitudinales, disposés en quinconce et reliés entre eux au moyen de pinces métalliques.

Les tubes sont remplis de sulfate de plomb et plongent dans de l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$.

La capacité pratique de l'accumulateur est de 3000 kgm. par kg. de plomb.

	ACCUMULATEUR AU PLOMB		ACCUMULATEUR au CUIVRE	ACCUMULATEUR au ZINC
	A DÉPÔT NATUREL	A DÉPÔT ARTIFICIEL (Éléments agglomérés (1)		
Polarisation	Très sensible	Sensible.	Très peu sensible.	Très peu sensible.
Force électromotrice	1,9 volt après 1000 heures de formation.	2,15 volts après 1 heure de formation	1,26 volt.	2,36 volts.
Résistance	0,005 ohm minimum	0,005 ohm minimum	0,04 ohm minimum.	0,04 ohm minimum.
Equation chimique de la décharge	Action principale : $Pb + H^2O + PbO^2 = PbO + H^2O + PbO$ Action secondaire : $PbO + SO^4H^2 = SO^4Pb + H^2O$	Action principale : $Pb + H^2O + PbO^2 = PbO + H^2O + PbO$ Action secondaire : $PbO + SO^4H^2 = SO^4Pb + H^2O$	$Cu\,Cu + SO^4H^2 + PbO^2 = Cu + SO^4Cu + H^2O + PbO$	$ZnZn + SO^4H^2 + PbO^2 = Zn + SO^4Zn + H^2O + PbO$
Formation	Très lente.	Très rapide.	Très rapide.	Très rapide.
Charge	De 0,25 à 1 amp. par kg. d'électrode.	De 0,25 à 1 amp. par kg. d'électrode.	De 0,25 à 1 ampère par kg. d'électrode.	De 0,25 à 1 ampère par kg. d'électrode
Conservation de la charge.	Pendant des mois.	Pendant des mois.	Au bout de 15 jours la déperdition est fort sensible.	Au bout de quelques jours presque tout le travail emmagasiné a disparu.
Décharge	1 amp. maximum par kg.	1 amp. maximum par kg.	2 ampères maximum par kg.	3 ampères maximum par kg.
Rendement	78,9 pour cent.	78,9 pour cent.	72 pour cent.	Les actions locales empêchent un chiffre pratique.
Poids de l'électrode nécessaire par cheval-heure.	11,5 kg.	11,5 kg.	13,3 kg.	7,2 kg.

(1) D. Tommasi a été le premier à proposer l'emploi des plaques agglomérées comme électrodes dans les accumulateurs (voir la p. 457)

NOMBRE DE KILOGRAMMÈTRES DONNÉS PAR KILOGRAMME PAR DIVERS ACCUMULATEURS

En cherchant ce que les divers accumulateurs peuvent donner de kilogrammètres par kilogramme, F. Géraldy (1883) est arrivé aux résultats suivants :

Accumulateurs.	kilogrammètres.
Planté (expériences de Hospitalier et F. Géraldy).....	3450
Faure (ancien type) (expériences de Allard, Joubert, Tresca et Poitier).....	3000
Faure (expériences de Ayrton, Perry).....	3500
Schulze (expériences de Hallwachs).....	3200
Schulze (expériences de Aron).....	3400
Kabath (expériences de Aron).....	3400
Faure-Sellon-Volckmar (expériences de Fichet, Hospitalier, Jousselin).....	3015 3375 4212
Faure-Sellon-Volckmar (expériences de Monnier, Guitton)	3834

Coefficient de baisse. — E. Reynier (1884) appelle *coefficient de baisse* le rapport entre la f. é-m. *minima* de charge et la f. é-m. *maxima* de décharge d'un accumulateur.

Dans les *accumulateurs Planté*, la f. é-m. est au moins 1,95 volt pendant la charge, et au plus 1,85 pendant la décharge (1).

(1) Ces chiffres sont applicables à tous les systèmes d'accumulateurs dérivant du Planté, c'est-à-dire dont les électrodes sont constituées ainsi : plomb réduit, plomb peroxydé, acide sulfurique étendu.

Le *coefficient de baisse* est donc :

$$\frac{1{,}85 \text{ volt}}{1{,}95 \text{ volt}} = 0{,}95 \text{ volt}$$

dans les conditions les plus favorables.

Dans les *accumulateurs au cuivre,* la f. é-m. est au moins de 1,43 volt pendant la charge, et au plus 1,25 volt pendant la décharge.

Le *coefficient de baisse* est donc :

$$\frac{1{,}25 \text{ volt}}{1{,}43 \text{ volt}} = 0{,}87 \text{ volt}$$

dans les conditions les plus favorables.

L'accumulateur au cuivre est celui qui perd le plus.

Dans l'*accumulateur au zinc amalgamé*, la f. é-m. est au moins 2,4 volts pendant la charge, et au plus 2,36 volts pendant la décharge.

Le *coefficient de baisse* est donc :

$$\frac{2{,}36 \text{ volts}}{2{,}40 \text{ volts}} = 0{,}983 \text{ volt}$$

dans les conditions les plus favorables.

L'accumulateur au zinc amalgamé est celui qui perd le moins.

PILES RÉGÉNÉRABLES

Toute action chimique réversible par électrolyse peut donner naissance à un couple secondaire et, par suite, à un accumulateur.

Pile de Houston et E. Thomson. — Zinc-cuivre, solution de sulfate de zinc.

Le zinc est placé à la partie supérieure et le cuivre occupe le fond du vase. Un diaphragme poreux est placé au-dessous de la plaque supérieure pour empêcher les fragments de zinc déposés de tomber sur la lame de cuivre. On charge cet élément à l'instar des accumulateurs, en reliant le zinc de la pile avec le pôle négatif de la dynamo et le cuivre avec le pôle positif. Il en résulte un dépôt de zinc sur la plaque supérieure et la formation d'une solution concentrée de sulfate de cuivre qui surnage au-dessus de la plaque inférieure.

L'élément, après la charge, n'est en réalité qu'un élément de *gravité* (élément Callaud) qui constitue une source de courant électrique jusqu'à ce que tout le sulfate de cuivre se trouve transformé en sulfate de zinc.

Pile de Maîche. — Zinc, acide sulfurique étendu; plaque de peroxyde de manganèse aggloméré avec du poussier de charbon.

Lorsque la pile s'est épuisée on la régénère en y faisant passer un courant électrique, en ayant soin de relier le zinc avec le pôle négatif de la dynamo et la plaque de peroxyde avec l'autre pôle.

Pile de Zenger (1885). — Zinc^{Hg}, eau acidulée; vase poreux, brome, charbon. E = 1,95 volt à 2,2 volts.

Le brome se trouve au fond d'un vase poreux rempli de morceaux de charbon de cornue et fermé par un couvercle paraffiné muni d'un bouchon, pour y mettre le brome liquide, recouvert d'une couche de chlorure ferrique.

Le zinc est placé dans une solution d'acide chlorhydrique au $\frac{1}{10}$ mélangé avec 5 à 10 pour cent de glycérine.

L'élément galvanique une fois réduit au $\frac{1}{3}$ de son intensité de courant, peut être régénéré par le courant d'une dynamo en peu de temps, à cause de la réduction très facile du brome.

ACCUMULATEURS SECS OU D'ÉLECTRICITÉ STATIQUE

Elster et Geitel (1883) ont intercalé les conducteurs d'une machine de Holtz, une pile sèche de Zamboni de 11000 éléments de 1 centimètre carré de section ; le pôle cuivre touchait le conducteur positif de la machine, le pôle étain de la pile communiquait avec le conducteur négatif. Au bout de 10 minutes la f. é-m. de la pile était devenue telle que l'étincelle jaillissait entre ses pôles, lorsqu'on les rapprochait à 1 mm. dans l'air.

Les auteurs ont essayé aussi un accumulateur sec du type Planté. Sur chaque face d'une feuille de plomb on colle une feuille de papier de soie imprégnée d'une solution de silicate de potasse additionnée d'un peu d'oxyde de plomb ; on découpe le tout en petits disques d'un centimètre carré qu'on empile au nombre de 7000. Traité comme la pile Zamboni, cet accumulateur donna des effets un peu plus énergiques.

VII

PYRO-ÉLECTRICITÉ — THERMO-ÉLECTRICITÉ PILES THERMO-ÉLECTRIQUES

PYRO-ÉLECTRICITÉ

Théophraste d'Ericée (300 avant J. C.) découvre que la tourmaline acquiert la polarité électrique par la chaleur, mais cette découverte tomba bientôt dans l'oubli, et ce n'est à proprement parler que vers le dix-septième siècle que l'on commença à étudier la pyro-électricité de la tourmaline.

Ce furent des voyageurs qui apportèrent, vers cette époque, de l'île de Ceylan, des petites pierres vertes, ayant la forme d'aiguilles prismatiques qui, par l'échauffement, acquièrent la propriété d'attirer les corps légers. Les naturels du pays appelaient ces pierres *Tournamal* (tire-cendres) parce que, étant passées sur des cendres chaudes, elles les attirent.

De ce nom on a fait *Tourmaline.*

Un morceau de tourmaline chauffé est électrisé positivement à l'une de ses extrémités et négativement à

l'autre extrémité. Il en est de même pour certains minéraux comme on le verra par la suite.

Cette électricité est désignée sous le nom de *pyro-électricité* pour la distinguer de la *thermo-électricité*, c'est-à-dire de l'électricité développée par la chaleur dans les corps conducteurs.

Suivant Gaugain (1865), les cristaux pyro-électriques peuvent être considérés comme des piles thermo-électriques d'une très grande résistance. L'électricité développée dans les couples thermo-électriques et hydro-électriques, aussi bien que celle qui est produite par le frottement, résulte d'une force moléculaire qui se manifeste toutes les fois que deux molécules de natures différentes sont mises en contact.

La polarité ne se manifeste qu'autant que la température est croissante ou décroissante, car, lorsqu'elle est la même dans toutes les parties, l'état électrique de chaque pôle n'existe plus et change de signe aussitôt que la température s'abaisse.

Ainsi, une tourmaline placée dans un milieu dont elle possède la température, n'est point électrique (Canton).

L'état électrique de la tourmaline peut varier de six manières.

Soit A et B les deux pôles :

1° A positif et B négatif.
2° A négatif et B positif.
3° A et B positifs.
4° A et B négatifs.
5° A positif et B non électrique.
6° A non électrique et B négatif.

Les quantités d'électricité positive et négative dévelop-

pées dans la tourmaline sont exactement dans la même proportion (Bergmann).

Les deux pôles de la tourmaline, et en général des cristaux pyro-électriques, ont été désignés par Riess sous le nom de *pôle analogue* (positif quand la température s'élève, et négatif quand la température s'abaisse).

Pôle *antilogue* (négatif quand la température s'élève, et positif quand la température s'abaisse).

Toutes les substances qui dérogent à la loi de symétrie jouissent, comme la tourmaline, de la propriété de s'électriser par élévation ou abaissement de température (Hauy).

Telles sont, par exemple :

La *topaze* (flosilicate d'alumine).

La *boracite* (magnésie boratée).

L'*axinite* (silicate de chaux et d'alumine).

Le silicate de zinc naturel, etc., etc.

Parmi les composés organiques cristallisés on trouve.

Le *sucre*.

L'*acide uvique*.

Enfin, la *struvite* (phosphate ammoniaco-magnésique, provenant de la décomposition des matières animales) est également pyro-électrique.

Les effets pyro-électriques de ces substances proviennent probablement d'une dilatation ou d'une contraction qui n'est pas la même dans toutes leurs parties.

L'axe électrique se confond généralement avec l'axe cristallographique (tourmaline, silicate de zinc, boracite, etc.); cependant il y a quelques exceptions, ainsi l'axinite, par exemple, possède deux axes d'électricité distincts des axes de cristallisation.

La *prehnite* présente un caractère particulier ; ses deux axes électriques sont tournés l'un vers l'autre, de telle manière que les pôles *analogues* se confondent en un seul, tandis que les *antilogues* sont distincts, ce qui fait que le cristal est tripolaire.

Dans les substances hexagonales ayant trois axes horizontaux d'hémimorphisme (quartz), et dans les substances cubiques appartenant au mode d'hémiedrie tétraédrique, lorsqu'il y a échauffement ou refroidissement régulier du cristal, c'est-à-dire lorsque les dilatations sont égales par rapport aux différents axes en question, il y a compensation au point de vue pyroélectrique, et l'on n'observe aucun dégagement d'électricité. On en obtiendra, au contraire, lorsqu'une variation irrégulière de la température ou une compression intéressant certains axes plus que d'autres produira des dilatations inégales.

Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, la boracite, d'après Mallard, est formée de douze pyramides orthorhombiques avec leurs sommets au centre du solide, et présentant des axes d'hémimorphisme qui sont parallèles aux petites diagonales des bases de ces pyramides, mais elle devient cubique à une température de 265°, et conserve cet état jusqu'à la fusion. Or, si l'on chauffe la boracite à 320°, on ne peut constater aucun indice d'électricité ; mais, si on la laisse refroidir, dès qu'elle atteint la temperaturs de 265°, à laquelle elle cesse d'être cubique, alors elle dégagera de l'électricité (Friedel et Curie, 1883).

Electricité des tourmalines. — Lois de Gaugain (1856). — I. — *Lorsqu'on réunit par leurs pôles de*

même nom un nombre quelconque de tourmalines, on obtient une batterie qui, dans des circonstances données, développe une quantité d'électricité précisément égale à la somme des quantités que produiraient, dans les mêmes circonstances, les tourmalines associées, si elles agissaient isolément.

II. — *Quand on superpose plusieurs prismes de même section, la quantité d'électricité produite par la pile qui résulte de cette superposition est simplement égale à la quantité que fournirait l'un quelconque des prismes employés.*

III. — *La quantité d'électricité développée par un prisme unique est proportionnelle à sa section et indépendante de sa longueur.*

IV. — *La quantité d'électricité que développe une tourmaline, lorsque sa température s'abaisse d'un nombre de degrés déterminé, est indépendante du temps que le refroidissement met à s'opérer.*

V. — *La quantité d'électricité que produit une tourmaline, lorsque sa température s'élève d'un nombre donné de degrés, est précisément la même que celle qui résulterait d'un abaissement de température égal.*

Lois de J. et P. Curie (1882) **sur la pyro-électricité de la tourmaline et du quartz.** — I. — *Les quantités d'électricité dégagées aux extrémités d'un axe lors d'une déformation sont égales et de signes contraires.*

II. — *Les quantités d'électricité dégagées à une des extrémités sont égales et de signes contraires pour deux déformations inverses l'une de l'autre.*

III. — *Les quantités d'électricité dégagées sur chaque extrémité sont proportionnelles à la variation de pression.*

IV.— *Pour une même variation de pression, lorsqu'elle s'exerce normalement à la direction suivant laquelle on recueille l'électricité, les quantités d'électricité dégagées sont proportionnelles au rapport de la longueur à l'épaisseur ; elles sont indépendantes de la longueur du cristal.*

On a supposé que le cristal est un parallélipipède rectangle et que l'on recueille l'électricité sur deux faces opposées entièrement recouvertes de feuilles d'étain.

On a désigné par longueur la dimension parallèle à la direction suivant laquelle on agit, par épaisseur la dimension aux extrémités de laquelle on recueille, par largeur la troisième dimension.

PYRO-ÉLECTRICITÉ DES ACIDES TARTRIQUES

(Pasteur, 1850)

L'acide tartrique, l'acide dextroracémique et lévoracémique sont fortement pyroélectriques.

Acide dextroracémique. — Par refroidissement, c'est le côté droit du cristal qui se charge d'électricité positive et le côté gauche d'électricité négative. Par échauffement c'est le contraire.

Acide lévoracémique. — Par le refroidissement, c'est le côté gauche qui se charge d'électricité positive et le côté droit d'électricité négative. Par échauffement, c'est le contraire.

Acide tartrique. — Les cristaux de cet acide se chargent des deux électricités lorsqu'on les chauffe ou lorsqu'on les refroidit.

L'axe *b* (diagonale horizontale) est l'axe électrique, et, par échauffement, le pôle positif se trouve du côté gauche du cristal, tandis que le côté droit se charge d'électricité négative ; par le refroidissement, c'est le contraire qui a lieu.

THERMO-ÉLECTRICITÉ

La découverte de la thermo-électricité est due à Seebeck ; elle date de 1821.

Seebeck, pour démontrer la formation des courants thermo-électriques, employa l'appareil représenté par la fig. 127, lequel consiste en une lame de cuivre *a b*, dont les extrémités sont recourbées et soudées à une lame de bismuth *c d*.

Fig. 127. — Appareil de Seebeck.

Dans l'intérieur du circuit ainsi formé est une aiguille aimantée *a b* mobile sur un pivot vertical, destinée à montrer, par sa déviation, qu'un courant se développe quand on chauffe l'une des soudures *a* c ou *b d*.

COURANTS THERMO-ÉLECTRIQUES PRODUITS PAR UN SEUL MÉTAL

Lorsqu'un simple fil de métal non oxydable est mis en contact par l'une de ses extrémités avec une source de chaleur, à l'instant où la chaleur commence à se propager dans le fil, cette extrémité prend l'électricité positive, et la source un excès d'électricité négative. On vérifie ce fait avec un fil de platine. En opérant avec d'autres métaux, comme le cuivre, l'or, l'argent, les effets sont plus complexes, attendu qu'ils dépendent d'une couche d'oxyde formée à la surface du cuivre, et peut-être aussi d'une différence dans l'écrouissage qui modifie la propagation de la chaleur au contact des deux extrémités du fil.

Avec des métaux oxydables, tels que l'antimoine, le zinc, le fer, les effets sont inverses, c'est-à-dire que le courant va du froid au chaud. Le plomb et l'étain donnent des effets variables (Becquerel, 1823).

COURANTS PRODUITS PAR LE CONTACT DE DEUX MÉTAUX DE MÊME NATURE ET DONT LES TEMPÉRATURES SONT DIFFÉRENTES

(Gaugain, 1859.)

Platine-platine. Etain-étain..... Argent-argent..	Le courant marche du fil chaud au fil froid (à travers la surface de contact).
Or-or..... Plomb-plomb... Cuivre-cuivre... Fer-fer.....	Le courant marche du fil froid au fil chaud (à travers la surface de contact).

Zinc-zinc : La direction du courant varie avec la température du fil chaud.

Mercure-mercure : courant nul (1).

En prenant le couple normal (bismuth-cuivre) comme terme de comparaison, on a trouvé :

$$(\text{Platine chaud—platine froid}) = \frac{(\text{Bi - Cu})}{26-20,7} = 5,3.$$

$$(\text{Or froid—or chaud}) = \frac{(\text{Bi - Cu})}{20,6-20} = 0,6.$$

Svanberg a trouvé que, si l'on met en contact un morceau de bismuth cristallisé dont la longueur est parallèle au plan de clivage du cristal avec un autre fragment de même métal, dont la longueur est perpendiculaire à ce même plan, et que l'on chauffe leur point de contact, il se produit un courant.

Il en est de même de l'antimoine.

Suivant Hoorweg (1880), on peut obtenir un courant à l'aide d'une couche d'huile de navette placée entre deux plaques de cuivre inégalement chauffées : le courant va du *chaud au froid à travers le liquide.*

Becquerel (1835) observa que, tandis qu'un fil de platine chauffé à blanc dans ses diverses parties, ne donnait lieu à aucun courant électrique, il se manifestait, au contraire, un courant si sur ce fil on pratiquait un nœud, ou mieux encore une spirale, et si l'on portait le foyer de chaleur à peu de distance de celle-ci. La

(1) Matteucci d'abord, et Magnus ensuite, observèrent que deux masses de mercure portées à des températures différentes, de sections différentes, ne donnent jamais lieu, par leur contact, à aucun courant électrique.

direction de ce courant indique que l'électricité positive va à droite du foyer.

Le palladium se comporte comme le platine. Un fil d'or, substitué au fil de platine, ne produit aucun effet; le fil d'argent qu'un effet très faible, ainsi que le fil de cuivre.

COURANTS THERMO-ÉLECTRIQUES DÉVELOPPÉS DANS UN FIL DONT UNE PARTIE EST ÉCROUIE ET L'AUTRE RECUITE

(MAGNUS, 1852)

Les fils ont 1 mm. de diamètre et 2 m. de longueur, et sont recuits seulement sur une longueur de 65 cm. On chauffe à 100° le point de séparation de la portion recuite et de la portion écrouie.

Métal.	Direction du courant allant d'une partie du fil à l'autre à travers le point chauffé.	Déviation.
Laiton	de la partie recuite à la partie écrouie	55
Argent (1)	— —	46
Acier	— —	45
Argent à 750 de fin	— —	40
Cadmium	— —	25
Cuivre	— —	18
Or n° 1 (2)	— —	10
Platine	— —	5
Or n° 2 (3)	— —	2
Argentan	de la partie écrouie à la partie recuite	34
Zinc	— —	32
Etain	— —	30
Fer	— —	4
Plomb	douteuse	0

(1) Contenant 0,0087 de cuivre.

(2) — 0,0097 »

(3) — 0,0011 d'argent.

Lorsqu'il n'y a pas d'écrouissage dans un conducteur métallique, il ne se produit aucun effet thermo-électrique, même lorsque la section change subitement d'une manière considérable.

Fig. 128. — Cadre de Magnus (Ducretet).

Pour mettre en évidence la production de courants thermo-électriques dans un même fil métallique, ayant des parties *durcies* et d'autres *recuites*, on se sert généralement du dispositif représenté par la figure 128 et que l'on désigne sous le nom de *Cadre de Magnus*.

TABLEAU DES COURANTS THERMO-ÉLECTRIQUES QUI PEUVENT SE PRODUIRE ENTRE DEUX FRAGMENTS D'UN MÊME MÉTAL SOUMIS A DES ACTIONS MÉCANIQUES DIFFÉRENTES OU DIFFÉREMMENT MAGNÉTISÉES.

(W. Thomson, 1856)

Dans chaque couple inscrit dans ce tableau, le premier échantillon de métal inscrit est négatif par rapport à l'autre ; en d'autres termes, le courant traverse la surface chaude de contact en allant du premier échantillon de métal au deuxième.

Les expressions fer, cuivre, étain, etc., y désignent ces métaux pris à leur état naturel, qui n'ont été soumis, avant et pendant l'expérience, à aucune action modificatrice de ses propriétés physiques.

Les expressions de *traction longitudinale* et *traction transversale* se rapportent au sens de la propagation du

courant thermo-électrique plutôt qu'aux dimensions du métal.

Fer - Fer soumis à une traction longitudinale.
Fer - Fer soumis à une compression transversale.
Fer - Fer soumis à une traction transversale.
Fer - Fer soumis à une traction longitudinale.
Fer - Fer allongé d'une manière permanente par une traction longitudinale précédente.
Fer - Fer comprimé d'une manière permanente par une compression longitudinale ou par une traction transversale qui, l'une et l'autre, ont cessé d'agir.
Fer - Fer écroui par des chocs longitudinaux.
Fer - Fer écroui par des chocs transversaux.
Fer rendu cassant par la torsion - Fer rendu cassant par la torsion, recuit.
Fer trempé - Fer trempé recuit.
Fil d'acier trempé - Fil d'acier recuit.
Ressort de montre trempé - Ressort de montre recuit.
Cuivre - Cuivre soumis à une traction longitudinale.
Cuivre - Cuivre allongé d'une manière permanente par une traction antérieure.
Cuivre - Cuivre écroui par des chocs transversaux.
Cuivre recuit après avoir été rendu cassant par la torsion - Cuivre rendu cassant par la torsion.
Cuivre recuit - Cuivre trempé.
Platine - Platine soumis à une traction longitudinale.
Platine - Platine écroui par des chocs transversaux.
Etain - Etain allongé d'une manière permanente par une traction longitudinale antérieure.
Etain - Etain écroui par des chocs transversaux.
Laiton - Laiton martelé transversalement.
Laiton recuit - Laiton trempé.
Cadmium - Cadmium martelé transversalement.
Plomb - Plomb martelé transversalement.
Zinc - Zinc martelé transversalement.
Fer aimanté longitudinalement - Fer non aimanté.
Fer non aimanté - Fer aimanté transversalement.
Acier non aimanté - Acier aimanté longitudinalement.
Nickel aimanté longitudinalement - Nickel non aimanté.

INFLUENCE DES EFFETS MÉCANIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS THERMO-ÉLECTRIQUES DES MÉTAUX.

(F. P. Le Roux, 1867)

Voici le sens des effets obtenus en rangeant les divers métaux sur lesquels on a opéré dans l'ordre de l'intensité des effets.

La formule abréviative *palladium tendu-palladium* indique que pour ce métal le courant est dirigé du fil tendu au fil non tendu, à travers le point de contact, et ainsi des autres.

Palladium tendu	Palladium
Fer tendu	Fer
Acier tendu	Acier
Zinc	Zinc tendu
Platine tendu	Platine
Argent tendu	Argent
Cuivre	Cuivre tendu
Laiton tendu	Laiton

Courants thermo-électriques produits par deux corps de nature différente. — On dit qu'un métal est positif par rapport à un autre, au point de vue thermo-électrique, lorsque la f. é-m. développée dans un circuit formé de ces deux métaux engendre un courant qui circule du premier au second, à travers la soudure chaude, la différence de température T des soudures étant supposée très faible.

Le pouvoir thermo-électrique est affecté du signe + lorsque le courant passe du métal dénommé le premier au second métal du couple, à travers la soudure chaude.

Pour désigner, d'une manière générale, un couple thermo-électrique, (Gaugain, 1859) a proposé d'écrire

entre deux parenthèses les symboles chimiques des métaux qui le composent, en commençant par le métal négatif ; ainsi, la notation (Bi - Cu) représente le couple formé des métaux bismuth et cuivre. Quand on a besoin d'indiquer les températures des deux contacts, on écrit ces températures en dénominateur, à la suite l'une de l'autre, en commençant par la plus élevée ; ainsi, la notation $\frac{(Bi - Cu)}{85 - 15}$ représente un couple formé des métaux bismuth et cuivre ayant l'un de ses contacts à 85° et l'autre à 15°.

SÉRIE THERMO-ELECTRIQUE
(BECQUEREL)

Bismuth	Or
Platine	Argent
Plomb	Fer
Etain	Zinc
Cuivre	Antimoine

Dans cette classification, chaque métal est positif par rapport à celui qui le précède et négatif relativement à ceux qui le suivent.

Ainsi, le couple $\overset{-}{Bi}$-$\overset{+}{Pt}$ fournit un courant allant du bismuth au platine en traversant la soudure chaude.

SÉRIE THERMO-ÉLECTRIQUE
(CUMMING)

Galène —	Cadmium
Bismuth	Cobalt
Mercure	Manganèse
Nickel	Etain
Platine	Plomb

Palladium	Laiton
Rhodium	Houille
Or	Plombagine
Cuivre	Fer
Argent	Arsenic
Zinc	Antimoine +

Dans cette liste, les corps sont rangés dans un ordre tel que lorsqu'on chauffe la soudure de deux quelconques d'entre eux, chacun prend un potentiel positif, par rapport à l'autre, si celui-ci est après dans la liste, ou un potentiel négatif, par rapport à l'autre, si celui-ci précède dans la liste.

On obtient l'effet inverse en refroidissant la soudure.

SÉRIE THERMO-ELECTRIQUE

(D'après CADIAT et DUBOST)

Bismuth	Plomb
Mercure	Zinc
Platine	Argent
Or	Fer
Cuivre	Antimoine
Etain	Tellure

T. Erhard (1881) a déterminé la place occupée par l'indium dans une série thermo-électrique.

Entre 0° et 68°,6, on a :

Aluminium —	Argent
Etain	Or
Indium	Cuivre
Zinc	Fer +

Pour une différence de température plus petite, 0° et 5°, ou 0° et 10°, l'ordre précédent est un peu modifié.

Aluminium —	Indium
Etain	Argent
Or	Cuivre
Zinc	Fer +

Il y a des corps actifs et d'autres inactifs sous l'inflence de la chaleur, c'est-à-dire des corps qui produisent des courants thermo-électriques et d'autres qui n'en produisent pas ; le cuivre étant un de ces derniers, l'on s'en est servi pour les expériences qui suivent.

On a posé une plaque de cuivre sur un support isolé ; cette plaque de cuivre était en communication avec un fil conducteur relié à un galvanomètre. Une autre plaque de cuivre était également en communication avec un galvanomètre.

On a chauffé la première plaque avec une lampe à esprit de vin et on a placé sur cette plaque des cubes de 1 centimètre des corps à expérimenter. On a mis en contact la partie supérieure des cubes avec la plaque froide, jusqu'à ce que le courant commence à diminuer par l'échauffement de la partie supérieure du cube, et alors on a noté le maximum obtenu. Plus l'échauffement était rapide, moins il y avait de déviation au galvanomètre.

Voici la moyenne des résultats que Delaurier (1870) a obtenu pour les corps actifs suivants :

Corps thermo-électriques positifs		Corps thermo-électriques négatifs	
Tellure	+25°	Bismuth	—32°
Antimoine	24	Sulfure de cuivre (naturel)	23
Sulfure de plomb (naturel)	12	Sulfure de fer (naturel)	23
Arsenic	5	Nickel	18
Fer	4	Cobalt	10
Plombagine	2	Palladium	10
Zinc	1,5	Platine	8
		Cadmium	4,5
		Manganèse	1

Des cubes ou des morceaux des corps suivants n'ont donné aucune déviation.

Corps simples	Corps composés
Iode	Houille
Diamant	Anthracite
Charbon de cornue	Sulfure d'antimoine (naturel)
Coke	— de zinc —
Charbon de bois	— de fer (artificiel)
Bore	— de cuivre —
Silicium	Fer chromé
Aluminium	Oxydes de fer, de calcium, de baryum, de magnésium, etc.
Magnésium	Acide borique
Plomb	Acide sélénique
Etain	Sulfure stanneux ou stannique naturel ou artificiel
Tungstène	Un grand nombre de pierres et de terres.
Or	Beaucoup de sels : borax, sous-phosphate de calcium, plâtre, sulfate de sodium, carbonate de calcium., etc., etc.
Argent	
Titane	

INTENSITÉ DU COURANT THERMO-ÉLECTRIQUE
AVEC DIVERS COUPLES
LE COUPLE ZINC-CUIVRE ÉTANT PRIS POUR UNITÉ
(BECQUEREL)

+ —	
Fer-Etain	31,24
Cuivre-Platine	8,55
Fer-Cuivre	27,96
Argent-Cuivre	2
Fer-Argent	26,20
Fer-Platine	36,07
Cuivre-Etain	3,50
Zinc-Cuivre	1
Argent-Or	0,50

Influence de la fusion sur les propriétés thermo-électriques de quelques métaux (Obermeyer, 1872). — Les éléments fer-zinc, fer-plomb, etc., ont été chauffés jusqu'au delà des points de fusion du métal le plus fusible. La f. é-m. n'a pas présenté de variation brusque, et a conservé sensiblement la même valeur pendant la fusion et la solidification.

SÉRIE THERMO-ÉLECTRIQUE
(EDLUNG, 1871)

Dans cette série, les nombres désignent la force thermo-électrique naissant du contact de chaque métal avec le cuivre.

Dans chaque combinaison, le courant thermo-électrique passe par le point de contact le plus chaud, du second au premier métal de la combinaison, par conséquent du cuivre au fer, du bismuth au cuivre, etc.

Fer	146,68
Cadmium	9,79
Zinc	0,70
Cuivre	0,00
Argent	1,89
Or	23,32
Plomb	27,27
Etain	38,84
Aluminium	42,15
Platine	58,41
Palladium	115,04
Bismuth	835,10

Il est à observer que les métaux gardent exactement le même ordre dans la série thermo-électrique que dans la série électromotrice.

Diathermansie des métaux. — Wartmann désigne ainsi la faculté que possèdent deux métaux de laisser passer de l'un à l'autre, quand ils sont en contact, un courant électrique dont l'intensité est appréciée par son effet calorique sur l'hélice d'un thermomètre de Breguet, mise dans son circuit, le courant étant produit par un couple cuivre-zinc^{Hg} plongeant dans l'eau acidulée.

TABLE DES POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES DES MÉTAUX PAR RAPPORT A L'ARGENT
(MATTHIESSEN)

Dans cette table on a inscrit les forces thermo-électriques développées par les divers métaux accouplés avec l'argent chimiquement pur, la différence de température étant supposée de 1 degré, soit que ces forces thermo-électriques aient été mesurées directement, soit qu'elles aient été déduites de mesures indirectes par la loi de Becquerel. La force thermo-électrique prise pour unité est celle du couple de comparaison argent et cuivre; le signe + indique que le métal considéré est positif par rapport à l'argent, et le signe — qu'il est négatif.

Bismuth du commerce	+ 35,81
Bismuth pur, tiré à la filière	+ 32,91
Alliage de 32 p. de bismuth et de 1 p. d'antimoine	+ 29,06
Bismuth pur coulé	+ 24,96
Bismuth cristallisé, direction de l'axe	+ 24,59
Bismuth cristallisé, direction perpendiculaire à l'axe	+ 17,17
Cobalt n° 1	+ 8,98
Potassium coulé dans des tubes	+ 5,49
Argentan du commerce, écroui	+ 5,24

Nickel du comm., contenant du fer mais pas de cobalt	+	5,02
Cobalt n° 2	+	3,75
Palladium, écroui	+	3,56
Sodium, coulé dans des tubes	+	3,09
Mercure	+	2,52
Aluminium, contenant 2,34 de silicium et 5,89 °/₀ de fer	+	1,28
Magnésium	+	1,17
Plomb pur	+	1,08
Etain pur	+	1,00
Cuivre n° 1 recuit presque pur	+	1,00
Platine du commerce	+	0,72
Or pur, écroui	+	0,61
Iridium	+	0,16
Antimoine pur, écroui	+	0,04
Argent pur, écroui		0,00
Charbon des cornues à gaz	—	0,06
Zinc pur	—	0,21
Cuivre chimiquement pur, préparé par voie galvanique	—	0,24
Cadmium pur	—	0,90
Antimoine du commerce, écroui	—	1,90
Strontium	—	2,03
Lithium	—	3,77
Arsenic	—	3,83
Calcium	—	4,26
Fer (corde de piano)	—	5,22
Antimoine, direction de l'axe	—	6,96
Antimoine, direction perpendiculaire à l'axe	—	9,43
Phosphore rouge	—	9,60
Antimoine pur, coulé	—	9,87
Alliage de 12 p. de bismuth et 1 p. d'étain	—	13,67
Alliage de 2 p. d'antimoine et de 1 p. de zinc	—	22,70
Tellure	—	179,80
Sélénium	—	290,00

Les résultats donnés par le tellure et le sélénium sont dignes de remarque. Un couple bismuth et tellure, ou surtout bismuth et sélénium, serait plusieurs fois plus puissant qu'un couple bismuth et antimoine. Malheu-

reusement, de pareils couples ne sauraient être d'aucun usage, à cause de la faible conductibilité du tellure et du sélénium.

TABLE DES POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES DES MÉTAUX PAR RAPPORT AU PLOMB (1), A UNE TEMPÉRATURE MOYENNE DE 20°

(MATTHIESSEN)

(Les forces électromotrices sont exprimées en microvolts par degré centigrade)

Bismuth du commerce en fil	+ 97,0
Bismuth pur en fil	+ 89,0
Bismuth cristallisé, direction de l'axe	+ 65,0
Bismuth cristallisé, direction normale à l'axe	+ 45,0
Cobalt	+ 22,0
Argent allemand	+ 11,75
Mercure	+ 0,418
Plomb	0
Etain	— 0,1
Cuivre du commerce	— 0,1
Platine	— 0,9
Or	— 1,2
Antimoine pur en fil	— 2,8
Argent pur	— 3,0
Zinc pur	— 3,7
Cuivre galvanoplastique	— 3,8
Antimoine du commerce en fil	— 6,0
Arsenic	— 13,56
Fer (corde de piano)	— 17,50
Antimoine cristallisé, direction de l'axe	— 22,60
Antimoine cristallisé, direction normale à l'axe	— 26,40
Phosphore rouge	— 29,70
Tellure	— 502,00
Sélénium	— 807,00

(1) [illegible] un élément du couple.

TABLE DES POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES
RAPPORTÉS AU PLOMB
(D'après TAIT)

Fer	— 1734 + 4,87 *t*
Acier	— 1139 + 3,28 *t*
Alliage, platine-iridium (?)	— 839 à toute température
Alliage, platine 95; iridium 5	— 622 + 0,55 *t*
Alliage, platine 90; iridium 10	— 596 + 1,34 *t*
Alliage, platine 85; iridium 15	— 709 + 0,63 *t*
Alliage, platine 85; iridium 15	— 577 à toute température
Platine malléable	+ 61 + 1,10 *t*
Alliage, platine et nickel	— 544 + 1,10 *t*
Platine écroui	— 260 + 0,75 *t*
Magnésium	— 224 + 0,95 *t*
Argent allemand (maillechort)	+ 1207 + 5,12 *t*
Cadmium	— 266 — 4,29 *t*
Zinc	— 234 — 2,40 *t*
Argent	— 214 — 1,50 *t*
Or	— 283 — 1,02 *t*
Cuivre	— 136 — 0,95 *t*
Plomb	0
Etain	+ 43 — 0,55 *t*
Aluminium	+ 77 — 0,39 *t*
Palladium	+ 625 + 3,59 *t*
Nickel jusqu'à 175°	+ 2204 + 5,12 *t*
Nickel de 250 à 310°	+ 8449 — 24,1 *t*
Nickel au-dessus de 340°	+ 307 + 5,12 *t*

Suivant J. Buchanan (1886), le pouvoir thermo-électrique du charbon par rapport au plomb est

$$E = -390 - 1,87\,t.$$

Le point neutre du couple plomb-charbon serait à 209°. Le charbon se place donc, dans la série thermo-

électrique, entre le zinc et l'argent, pour lesquels on a :

$$E_{Zn} = -234 - 2,40\,t$$
$$E_{Ag} = -214 - 1,50\,t.$$

Dans la table de Tait, la limite inférieure de température est, pour tous les métaux, — 18° ; la limite supérieure, 416°, sauf les exceptions suivantes : cadmium, 285° ; zinc, 373° ; argent allemand, 175°.

La différence des pouvoirs thermo-électriques de deux métaux, pour une température donnée t, fait connaître le pouvoir thermo-électrique du couple formé par ces deux métaux, quand la température moyenne des soudures est t. Le courant va du métal qui a le pouvoir le plus fort à celui qui a le pouvoir le plus faible, à travers la soudure la plus chaude.

Exemples : pour trouver la f. é-m. du couple cuivre-fer, les soudures étant aux températures 0° et 100°, on a

pour le cuivre $-136-0,95t$
— fer $-1734+4,87t$
d'où, pour le cuivre-fer $=1,598-5,82$.

La température moyenne t étant 50°, le pouvoir thermo-électrique ou la f. é-m. par degré, est

$1598-5,82\times 50=1307$ unités électro-magnétiques, et la force du couple est $1307\,(100-0)=130700$.

D'après la table de Tait, le pouvoir thermo-électrique du couple argent allemand-fer est de $2941+0,25\,t$, ce qui donne, pour $t = 100°$, 2966. Kohlrausch a trouvé 24×10^5 unités millimètre-milligramme-seconde.

Les dimensions de la f $L^{\frac{3}{2}}\,T^{-2}$, l

valeur de l'unité de Kohlrausch dans le système C. G. S. est $10^{-\frac{3}{2}} \times 10^{-\frac{3}{2}} = 10^{-3}$, et, par suite, le nombre de Kohlrausch est 2400.

Point neutre. — Le *point neutre* de deux métaux est la température pour laquelle leurs pouvoirs thermo-électriques sont égaux. Le point neutre du couple cuivre et fer sera donné par la relation

$$\text{Cuivre-fer} = 1598 - 5{,}82\,t = 0,$$

d'où $t = 275°$.

Quand la température moyenne des soudures est au-dessous de ce point, le courant va du cuivre au fer à travers la soudure la plus chaude. Il cesse quand cette moyenne atteint la température neutre, et change de sens quand elle la dépasse, ainsi que l'indique la formule de Tait :

$$E = a\,(t_1 - t_2)\left[t_0 - \tfrac{1}{2}(t_1 + t_2)\right].$$

t_1 = température absolue de la soudure chaude.

t_2 = température de la soudure froide.

t_0 = température à laquelle les deux métaux sont neutres l'un par rapport à l'autre.

a = coefficient qui dépend de la nature des métaux.

TEMPÉRATURE DU POINT NEURE DE QUELQUES COUPLES

Or-fer	140°
Or-zinc	150
Zinc-fer	198
Argent-zinc	225

Formule pour le calcul des pouvoirs thermo-électriques. — La formule donnée par Tait suppose que les lignes qui se rapportent aux différents métaux sont des lignes droites, hypothèse vérifiée expérimentalement de 0° à 400°.

Soit K_1 et K_2 la tangente de l'inclinaison de chacun des métaux considérés par rapport au plomb, t_1 et t_2 le point neutre de chacun d'eux par rapport au plomb, t_m la température moyenne des soudures. L'ordonnée moyenne m au pouvoir thermo-électrique est donnée par la formule

$$m = K_1(t_1 - t_m) - K_2(t_2 - t_m).$$

La force thermo-électromotrice E_t est alors :

$$E_t = m(t_1 - t_2)$$

TABLE POUR LE CALCUL DES POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES

Métaux	Point neutre par rapport au plomb en degrés centigrades	Tangente de l'angle avec le plomb K
Cadmium	— 69	— 0,0364
Zinc	— 32	— 0,0289
Argent	— 115	— 0,0146
Cuivre	— 68	— 0,0124
Laiton	+ 27	— 0.0056
Plomb	0	0
Aluminium	— 113	+ 0,0026
Etain	+ 45	+ 0,0067
Maillechort	— 314	+ 0,0251
Palladium	— 181	+ 0,0311
Fer	+ 357	+ 0,0420

SÉRIE THERMO-ÉLECTRIQUE DE QUELQUES METAUX PAR RAPPORT A LEURS OXYDES ET A LEURS CARBURES

(GAUGAIN, 1859)

Chacun des corps compris dans cette liste est *négatif* (1) par rapport à ceux qui le suivent et *positif* par rapport à ceux qui le précèdent :

Fer oxydé	Or
Platine	Zinc
Argent carburé (2)	Cuivre oxydé
Cuivre	Fer
Argent	Fer carburé (2)

En prenant le couple normal (Bi - Cu) comme terme de comparaison, on a trouvé :

$$(\text{Cu - Cu oxydé}) = 10\,\frac{(\text{Bi - Cu})}{34{,}9-19{,}6} = 153$$

$$(\text{Fe - Fe oxydé}) = 10\,\frac{(\text{Bi-Cu})}{33{,}7-19{,}7} = 140.$$

Influence de la position du plan de clivage principal sur le pouvoir thermo-électrique d'échantillons cubiques de bismuth et d'antimoine. Il résulte des expériences de Frantz que, dans tout morceau de bismuth taillé de la même manière, l'inclinaison du plan de clivage indique la direction du courant positif développé par l'échauffement du métal, et que

(1) C'est-à-dire que le courant marche du fer oxydé au platine, du platine à l'argent carburé, etc.

(2) On obtient l'argent et le fer carbure en maintenant ces métaux pendant quelques minutes dans la flamme bleue d'une lampe à alcool.

lorsqu'on chauffe la place de contact de deux morceaux différents, dont les plans principaux de clivage sont inclinés l'un à l'égard de l'autre, il se développe un courant qui part toujours de la direction qui est équatoriale pour ce courant, et avec d'autant plus de facilité que l'angle formé par les plans principaux de clivage est plus grand.

L'antimoine, qui possède aussi un plan principal de clivage tout-à-fait prédominant, présente les mêmes phénomènes que le bismuth.

Le courant est deux fois plus fort avec le bismuth équatorial qu'avec le bismuth axial quand on le combine avec le fer, le plomb, le zinc, l'argentan, le laiton, l'argent, le cuivre et l'étain; c'est l'inverse quand on substitue l'antimoine au bismuth. Avec l'acier, au contraire, le courant est plus fort quand le bismuth est axial que lorsqu'il est équatorial, avec l'antimoine l'acier se conduit comme les autres métaux.

Dans le tableau suivant on a rangé les cubes métalliques soumis à l'expérience, en les disposant de manière que chacun donne, pour une température de 100°, un courant positif avec le suivant.

Bismuth (plan de clivage équatorial)
Argentan
Laiton
Etain
Cuivre
Argent
Zinc
Plomb
Acier
Fer
Antimoine (plan de clivage équatorial)
Antimoine (plan de clivage axial)

SERIE THERMO-ÉLECTRIQUE DES MINÉRAUX
(W. Flight, 1865)

Dans le tableau suivant chaque substance est électro-négative avec toutes celles dont le nom est placé au-dessous.

Hématite (deux échantillons de la même localité).
Pyrite cuivreuse n° 1 (origine inconnue).
Pyrite cuivreuse n° 2 (mines de cuivre de Worthing, Australie du Sud).
Galène.
Pyrite de fer n° 1 (morceau irrégulier).
Plomb sélénié.
Pyrolusite.
Pyrite cuivreuse n° 3 (Rammelberg, près Gosslar ; très pure).
Psilomélane.
Pechblende.
Acerdèse (manganite).
Braunite.
Pyrite cuivreuse n° 4 (Dillenburg ; contient 27 °/₀ de pyrite de fer).
Bismuth telluré (Schemnitz, Hongrie).
Pyrite de fer n° 2 (un petit cube).
Pyrite cuivreuse n° 4, fondue.
Cuivre panaché.
Fer arsenical.
Etain oxydé (tinstone).
Magnétite.
Pyrite cuivreuse n° 1, fondue.
Pyrite cuivreuse n° 3, fondue.
Bismuth (artificiel).
Pyrite cuivreuse n° 2, fondue.
Cobalt arsenical (cobalt speiss).
Fer météorique (atacama).
Nickel arsenical n° 1 (Kupfernickel).
Nickel antimonié-sulfuré (Müssen près Siegen).
Nickel arsenical n° 1, fondu.

Nickel arsenical n° 2.
Argent (artificiel, chimiquement pur).
Galène fondue.
Spiegeleisen (?).
Fer météorique (Aix-la-Chapelle).
Alliage d'antimoine et de cuivre.
Grafite n° 1 (très compacte, employé pour la lumière électrique).
Pyrite magnétique fondue.
Cobalt sulfuré (Müssen, près Siegen).
Arsenic natif.
Nickel sulfo-arsenical (Nassau).
Antimoine.
Pyrite magnétique.
Cuivre sulfuré n° 1 fondu.
Sulfure de fer.
Pyrite de fer n° 1, fondue.
Etain sulfuré n° 1 (2 échantillons de la même localité).
Alliage de deux parties d'antimoine et une de zinc.
Graphite n° 2 (natif).
Sous-sulfure de cuivre n° 1.
Cuivre sulfuré n° 2 (Cornouailles).
Sous-sulfure de cuivre n° 2.
Cobalt sulfo-arsenical.
Tellure n° 1 (chimiquement pur).
Tellure n° 2 (préparé par Liebig).
Pyrite arsenicale.
Minerai de Fahlun n° 1.
Minerai de Fahlun n° 2 (petit échantillon).
Cuivre sulfuré n° 3 (comté de Bristol, Amérique ; quatre échantillons de la même localité).
Minerai de Fahlun n° 2 (plus gros échantillon de la même localité).
Cuivre sulfuré n° 3, fondu.

Outre les corps mentionnés dans le tableau ci-dessus, on a essayé plusieurs minéraux, sans obtenir de résultats intéressants.

Quoique la pyrolusite, l'acérdèse et la braunite soient citées plus haut, la hausmannite n'a pas donné de cou-

rant. Parmi les minerais contenant du fer, le spéculaire, l'hématite brune, le fer chromé, le fer spathique, la génite, n'ont produit aucune déviation de l'aiguille. On a aussi essayé la blende, mais elle ne conduisait pas l'électricité.

Propriétés pyro-électriques de quelques cristaux bons conducteurs de l'électricité. — Marbach (1855) a reconnu qu'il existe, parmi les cristaux de pyrite cubique et de cobalt gris, deux variétés jouissant de propriétés thermo-électriques opposées, de telle sorte que l'on peut former, avec deux fragments de pyrite convenablement choisis, un couple thermo-électrique ayant un pouvoir électromoteur plus grand qu'un couple bismuth-antimoine, la variété négative étant plus négative que le bismuth, et la variété positive plus positive que l'antimoine.

Action de la lumière sur les couples thermo-électriques. — Bernstein (1877) a démontré que, dans un circuit formé de deux métaux, il se produit un courant photo-électrique toutes les fois que les deux soudures sont exposées à des radiations lumineuses d'inégale intensité. Lorsqu'on soumet l'une des soudures tantôt à un éclairement plus fort, tantôt à une élévation de température, les courants photo-électriques et thermo-électriques produits dans les deux cas sont de sens opposés.

La série des tensions des métaux est exactement inverse, suivant qu'on fait agir la chaleur ou bien la lumière ; elle est pour la lumière :

Argent.	Or.
Platine.	Aluminium.
Cuivre.	

L'opposition des effets de ces deux agents empêche d'attribuer à l'échauffement par absorption les courants dus à l'éclairement.

La lumière solaire directe agit surtout par ses rayons obscurs ; elle produit un courant thermo-électrique.

TABLE DES INVERSIONS THERMO-ÉLECTRIQUES (1)
(W. Thomson, 1856)

La première colonne de cette table contient les températures en degrés centigrades auxquelles les métaux inscrits dans la deuxième et la troisième colonne sont thermo-électriquement neutres, l'un relativement à l'autre. Le métal inscrit dans la troisième colonne est celui qui devient positif par rapport à l'autre métal de la deuxième colonne, lorsqu'on élève la température de la soudure au-dessus de celle du point neutre.

Les lettres P_1, P_2, P_3, désignent trois échantillons de fils de platine employés comme étalons, et qui occupent dans la série thermo-électrique des places différentes dans le sens suivant — Bismuth — P_3, P_2, P_1 : Antimoine.

—	14°	P_3	Laiton
—	12,2	P_1	Cadmium
—	1,5	P_1	Argent
+	8,2	P_1	Zinc
	36	P_2	Plomb
	38	P_2	Laiton
	44	P_2	Etain
	44	Plomb	Laiton
	47	Argent	Zinc
	53	P_2	Alliage de palladium et de cuivre

(1) Le phénomène d'inversion fut signalé, en 1823, par Cumming.

64°	P_1	Cuivre
71	Argent	Or
72	Or	Zinc
99	P_1	Laiton
121	P_1	Plomb
130	P_1	Etain
162,5	Fer	Cadmium
237	Fer	Argent
280	Fer	Cuivre

On a trouvé également qu'il y a neutralité entre l'aluminium et le fil de platine P_3, ou le laiton, ou le fil P_2, à une température comprise entre $-14°$ et $+38°$; entre le laiton et le cuivre, à une température élevée probablement entre 800° et 1400°; entre le cuivre et l'argent, un peu au-dessous du point de fusion de l'argent; entre le nickel et le palladium, à une température élevée, voisine peut-être du rouge sombre; entre le fil P_3 et du mercure impur (il avait servi à l'amalgamation de plaques de zinc), à une température comprise entre $-10°$ et 0°; il est probable que le fil P_3 serait neutre relativement au mercure pur, à une température inférieure à $-10°$.

Phénomène de Peltier. — Peltier (1834) découvrit que l'effet thermo-électrique était *réversible*, c'est-à-dire que, lorsqu'un courant passait à travers la soudure de deux métaux, la soudure était échauffée quand le courant avait un certain sens, et refroidie quand il passait dans le sens contraire. En général, la température de la soudure s'abaissait lorsque le courant était dirigé dans le même sens que le courant électrique produit par l'échauffement artificiel de cette soudure; la température de la soudure s'élevait lorsque le courant avait une direction contraire.

D'après Peltier, quand le courant passe du fer au zinc, la température s'élève de 30°; quand il passe du zinc au fer, seulement de 13°; quand il passe du zinc au cuivre, elle s'élève de 26°; et quand c'est du cuivre au zinc, de 14°.

Une lame de bismuth soudée à une lame de cuivre donne, avec un courant d'une intensité croissante dirigé du bismuth au cuivre, les résultats suivants :

Intensité du courant.	Température produite au point de contact.
15°	— 2°,5
20°	— 4°,5
28°	— 4°,5
30°	0°
35°	+ 4°,5

Si le courant est dirigé du cuivre au bismuth, on a, au point de contact, une température qui s'accroît de 10° à 50°, à mesure qu'augmente l'intensité du courant.

Une lame d'antimoine, soudée à une lame de cuivre, présente un phénomène inverse; l'abaissement de température a lieu quand le courant passe du cuivre à l'antimoine, et l'élévation quand il passe de l'antimoine au cuivre (De la Rive).

Congélation de l'eau. — Pour congeler l'eau, Peltier a opéré de la façon suivante. Il remplissait d'eau le trou de la soudure d'un couple antimoine-bismuth, puis il recouvrait le couple, sauf au point de soudure, de neige fondante de manière que la température de tout l'appareil, l'eau comprise, fût maintenue à 0°. Les choses étant ainsi disposées, il fit passer un courant du bismuth à l'antimoine pendant cinq minutes, et il obtint un morceau de glace. Sans le passage du courant l'eau ne gelait point, et sa température se maintenait seulement à 0°.

D'après A. Witkowski, l'effet Peltier peut être considéré comme l'analogue de la polarisation ; comme elle, il diminue le courant primaire. Si l'on tient compte de la propagation de la chaleur, on arrive à des formules identiques. Ainsi, l'effet Peltier serait une véritable polarisation thermo-électrique.

Quintus Icilius (1853) a démontré qu'un courant voltaïque qui traverse une pile thermo-électrique (1) établit entre les soudures paires et impaires une différence de température qui est à peu près proportionnelle à sa propre intensité.

De là il résulte une conséquence intéressante.

« Si, dit Quintus Icilius, l'inégalité d'échauffement des soudures produit par un courant voltaïque varie proportionnellement au carré de l'intensité, on sait, d'autre part, que l'échauffement des barreaux, dans les points qui ne sont point voisins des soudures, varie proportionnellement au carré de l'intensité. Donc, les deux phénomènes suivent une marche entièrement différente, et, à mesure que l'intensité du courant augmente, l'influence de l'inégal échauffement des soudures doit devenir de moins en moins sensible. On comprend, de la sorte, pourquoi Peltier et Moser n'ont pu observer un refroidissement des soudures qu'en opérant avec des courants d'une très faible intensité. »

Loi de Edlund (1870). — *Quand un courant traverse un électromoteur dans le même sens que le courant engendré par cet électromoteur, il en résulte une absorp-*

(1) La pile employée se composait de 32 couples bismuth-antimoine.

tion de chaleur; mais si le courant marche en s contraire, il y a production de chaleur. La quantité chaleur absorbée dans le premier cas, et produite d le second, est proportionnelle à l'intensité du courant traverse le circuit, multipliée par la force électromotr à l'endroit où le changement de température s'effectue

TABLEAU COMPARATIF DES EFFETS OBTENUS
PAR LE PASSAGE D'UN COURANT
A TRAVERS QUELQUES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES
(E. Becquerel, 1847)

Effets donnant lieu à un abaissement de température	Action énergique.....	Il y a abaissement lorsqu courant va : du *bismuth* au *cuivre* du *cuivre* à l'*antimoine* du *bismuth* à l'*antimoi*
	Effets très faibles..	Abaissement de tempéra lorsque le courant v du *cuivre* au *fer* du *platine* au *fer*
Effets donnant lieu à une différence de température	Action marquée sans abaissement de température	L'élévation de températur moindre lorsque le rant va : du *platine* au *cuivre* du *plomb* au *cuivre* de l'*étain* au *cuivre*
	Action très peu sensible	Elévation moindre lorsq courant passe : du *zinc* au *cuivre* du *cuivre* à l'*argent*

On n'observe pas d'effets analogues dans des de même métal et de diamètre différent.

L'effet de Peltier a pu être manifesté à l'aide d'une couche de sulfate de zinc desséché comprimée entre deux plaques de zinc. En faisant passer un courant à travers ce système, l'électrode positive s'est toujours échauffée plus fortement que l'électrode négative (Hoorweg, 1880).

Transport de la chaleur par le courant. *Effet Thomson.*— Cet effet consiste en ce qu'un courant, traversant un conducteur qui présente des parties à des températures inégales, non seulement dégage partout de la chaleur proportionnellement au carré de son intensité, mais encore détermine, suivant la nature du métal, un dégagement ou une absorption de calorique proportionnelle à cette intensité elle-même.

Dans le fer, par exemple, le courant produit de la chaleur quand il passe d'une région froide à une région chaude, et du froid dans le cas inverse, c'est-à-dire qu'il y a transport de chaleur dans le sens de l'électricité négative.

D'après les expériences de Le Roux, ce phénomène n'aurait pas lieu pour le plomb.

Le transport électrique de la chaleur est positif, c'est-à-dire s'effectue dans le sens même du courant pour le zinc, l'antimoine, le cuivre, etc. ; et négatif, c'est-à-dire en sens inverse du courant, pour le fer, le bismuth, le platine, etc.

Thomson exprime ce fait en disant que dans le fer il y a un transport négatif de chaleur et dans le cuivre un transport positif.

Trowbridge et Penrose ont trouvé que l'effet Thomson était également négatif pour le nickel pur et le graphite.

Pour le graphite, l'effet Thomson croît avec la température.

TABLE DES POUVOIRS ÉLECTRO-THERMIQUES (1)
(Le Roux, 1867)

Dans ce tableau on a admis que le pouvoir électrothermique sera *positif* ou *négatif*, suivant que l'électricité positive *marchant dans le même sens* que la chaleur, c'est-à-dire du chaud au froid, donnera lieu dans le métal considéré à un *dégagement* ou à une *absorption* de chaleur.

Métaux	Pouvoirs électro-thermiques en unités arbitraires
Alliage (2)	+ 73
Bismuth pur	— 31
Maillechort	— 25
Platine	— 18
Aluminium	— 0,1
Etain	— 0,1
Plomb	sensiblement nul
Laiton	+ 0,3
Argent	+ 6
Cuivre	+ 2
Bronze d'aluminium au $\frac{1}{10}$	+ 6
Zinc	+ 11
Cadmium	+ 31
Fer	— 31
Antimoine de commerce	+ 64
Alliage (3)	— 24

(1) Le Roux appelle *phénomènes électro-thermiques* les phénomènes de chaleur découverts par Thomson et auxquels ce savant a donné le nom de transport électrique de la chaleur.

(2) Bismuth, 10; antimoine, 1.

(3) Antimoine, 2 molécules; cadmium, 1 molécule; bismuth, du poids du mélange.

TABLEAU COMPARATIF DES POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES ET ÉLECTRO-THERMIQUES (1) DE QUELQUES COUPLES

(Le Roux, 1867)

Dans le tableau suivant on a mis, à côté des pouvoirs thermo-électriques d'un certain nombre de couples formés de différents métaux associés à un même métal chez lequel l'effet Thomson est faible, le cuivre rouge; les nombres représentent les pouvoirs électro-thermiques de ces couples, c'est-à-dire la somme algébrique des pouvoirs électro-thermiques de chaque métal et du cuivre.

Couples formés par le cuivre avec les métaux	Pouvoirs thermo-électriques de ces couples entre 0° et 25°	Pouvoirs électro-thermiques des mêmes couples
Alliage d'antimoine (2).....	+ 60	— 26
Antimoine du commerce.....	+ 18	+ 62
Fer.....	+ 12,5	— 33
Cadmium.....	+ 2,2	+ 29
Zinc.....	+ 0,7	+ 9
Maillechort.....	— 11,7	+ 27
Bismuth pur.....	— 81	— 33
Alliage de bismuth (3).....	— 113	+ 71

THERMO-ÉLECTRICITÉ DES LIQUIDES

Le contact des liquides inégalement chauds donne lieu à un courant électrique, comme cela s'observe pour les solides.

(1) Voir la signification de cette expression, page 502.

(2) Antimoine..... 122 g.
Cadmium..... 65
Bismuth..... 3,5

(3) Bismuth..... 10 g.
Antimoine..... 1

Une lame chaude est négative par rapport à une lame froide, lorsqu'on plonge l'une et l'autre dans l'eau ou une solution alcaline ; le contraire a lieu dans un acide. Les effets étant les mêmes par le contact d'un liquide froid avec un liquide chaud, on en conclut que l'immersion d'une lame chaude de métal dans un liquide échauffe la couche liquide qui entoure cette lame, d'où résulte un courant électrique dû à la réaction de la couche chaude sur le liquide environnant (Becquerel).

Suivant Matteucci, dans le mercure ou les amalgames liquides, il n'y a pas de dégagement d'électricité ; et si quelques physiciens ont observé un courant électrique, celui-ci est dû au contact des fils métalliques avec le mercure ou l'amalgame, et, en effet, ce courant est dirigé du chaud au froid comme si les fils se touchaient directement sans l'intermédiaire d'un liquide.

La non-production de courant est due, non pas à l'amalgame lui-même, mais uniquement à son état liquide. En effet, l'amalgame cristallisé de bismuth par exemple (5 p. de bismuth, et 1 p. de mercure) possède un très grand pouvoir thermo-électrique qui se perd à l'état de fusion.

Propriétés thermo-électriques des liquides (G. Gore, 1878). — Lorsqu'il n'y a pas d'actions chimiques entre les plaques et le liquide, le métal chaud est positif par rapport à l'autre dans les dissolutions alcalines, et négatif dans les dissolutions acides ; cependant l'acide sélénique, l'azotate d'argent, l'alun de chrome, les sulfates de nickel, de m[illegible]nèse, de fer, de cuivre, font exception à cette règle.

Lorsqu'on chauffe la [illegible]ndant quelque temps,

l'intensité du courant augmente en général ; parfois elle diminue. La direction et l'intensité dépendent seulement du liquide ; la nature des métaux n'exerce aucune influence sur ces quantités. Avec les dissolutions d'alun de chrome, de sulfate et d'azotate de nickel, la direction du courant peut s'intervertir quand on élève la température ; d'autres fois, par exemple avec le bromure de nickel, l'intensité atteint un maximum pour une température donnée.

Les résultats sont d'accord avec ceux obtenus par Pfaff, Buff, Pictet et autres.

Force électromotrice des couples thermo-électriques composés de deux solutions salines (Wild, 1858). — 1° Les forces thermo-électriques sont proportionnelles aux différences de température des deux surfaces de contact des électrolytes. Cette proportionnalité se soutient jusqu'à 50°.

2° Il ne se produit aucun courant quand on chauffe un point d'une colonne liquide homogène, même quand les températures sont distribuées d'une manière dissymétrique des deux côtés du point échauffé ; il ne se produit pas non plus de courant lorsqu'on met subitement en contact deux parties d'un même liquide qui se trouvent à des températures différentes.

3° Deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel donnent un faible courant thermo-électrique, qui va de la dissolution la plus étendue à la dissolution la plus concentrée, à travers la surface de contact échauffée.

4° La force thermo-électrique de deux électrolytes paraît diminuer à mesure que s'opère le phénomène de la diffusion d'une des dissolutions dans l'autre.

5° Les électrolytes qui satisfont à la loi de Volta donnent, lorsqu'on porte leurs surfaces de contact à diverses températures, des courants thermo-électriques qui satisfont à la loi de Becquerel.

6° Les électrolytes qui ne satisfont pas à la loi de Volta ne satisfont pas non plus à celle de Becquerel.

Le tableau suivant renferme les valeurs des principales forces thermo-électriques mesurées par Wild. L'unité adoptée dans ce tableau est le millième de la f. é-m. d'un élément Daniell.

La différence des températures de contact est supposée égale à 100°.

Les chiffres placés entre parenthèses indiquent les densités des solutions.

Cuivre Argentan	1,108
Bismuth Cuivre	6,26
Bismuth Antimoine	10,03
Solution de sulfate de cuivre (1,10) Solution de sulfate de potassium (1,07).	6,34
Zinc Solution de sulfate de zinc (1,12)	100,00
Solution de sulfate de cuivre (1,10) Acide sulfurique dilué (1,05)	26,70

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE DEUX COMBINAISONS DE LIQUIDES QUI DONNENT UN COURANT SANS ÉLÉVATION DE TEMPÉRATURE

Solution de sulfate de cuivre (1,10) Solution de sulfate de potassium (1,07).	9,97

Acide azotique (1,05)..... Solution de sulfate de cuivre (1,10).....	9,97
Solution de sulfate de cuivre (1,10)..... Solution de sulfate de zinc (1,20).....	8,64
Acide sulfurique dilué (1,05)..... Solution de sulfate de cuivre (1,10).....	8,64

FORCES ÉLECTROMOTRICES THERMO-ÉLECTRIQUES PRODUITES PAR LE CONTACT D'UN MÉTAL ET D'UN LIQUIDE (1)

Le tableau suivant renferme les principaux résultats que Bouty a obtenus; pour tous les métaux qui y figurent, c'est le fil chaud qui est à l'extérieur le pôle positif.

Métal	Liquide	Coefficient thermo-électrique (2)	Moyenne pour chaque métal
		Daniell	Daniell
Platine.....	Chlorure de platine....	0,000735	0,000735
Cuivre.....	Sulfate de cuivre.....	0,000688	0,000696
	Azotate de cuivre.....	0,000704	
ZincHg.....	Chlorure de zinc (D = 1,05 à 1,06.....	0,000696	0,000710
	Sulfate de zinc.....	0,000696	
	Azotate de zinc.....	0,000692	
	Acétate de zinc.....	0,000756	
Cadmium..	Chlorure de cadmium.	0,000615	0,000616
	Sulfate de cadmium...	0,000598	
	Azotate de cadmium...	0,000634	
Mercure....	Azotate mercureux....	0,000140	0,000140
Or.....	Chlorure d'or.....	0,000024	0,000024

(1) L'appareil thermo-électrique est formé de deux petits tubes à expérience contenant chacun un thermomètre et réunis par un siphon capillaire. Dans ces tubes plongent les deux portions d'un même fil de métal coupé en deux que l'on a verni, sauf au voisinage immédiat du point de rupture, de telle sorte que les deux extrémités baignées par le liquide soient identiques. L'un des vases est chauffé au bain-marie, et l'autre est refroidi dans une grande terrine où l'on établit une circulation d'eau froide.

(2) F. é-m. pour une différence de température de 1°.

On remarquera que les nombres relatifs au cuivre et au zinc amalgamé sont sensiblement identiques. On s'explique ainsi ce fait bien connu, signalé par Poggendorf (1840), que l'élément Daniell jouit, quand on le chauffe, d'une invariabilité presque complète, malgré la variation des forces électromotrices des deux surfaces de contact, cuivre-sulfate de cuivre et zinc-sulfate de zinc. Ces variations, égales en valeur absolue, agissent en sens contraire et se font équilibre.

Le zinc non amalgamé fournit des résultats irréguliers, même quand il a été obtenu par électrolyse.

Quand un même métal forme deux oxydes salifiables, les valeurs du coefficient thermo-électrique correspondant à chacun d'eux sont différentes. Voici le résultat fourni par le fer avec les sels de fer.

Sel	Coefficient thermo-électrique	Moyenne
Sulfate de fer ammoniacal	— 0,000024 Daniell	
Sulfate ferreux	0,000000	
Chlorure ferreux	+ 0,000077	+ 0,000002 Dil
Acétate ferreux	+ 0,000087	
Tartrate ferreux	— 0,000127	
Sulfate ferrique	— 0,00149	
Alun de fer	— 0,00134	— 0,00156
Azotate ferrique	— 0,00169	
Chlorure ferrique	— 0,00170	

Le signe + signifie que c'est le métal chaud qui est, à l'extérieur, le pôle positif ; le signe — que c'est le métal froid.

Une solution de chlorure ferreux, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'une solution concentrée de chlorure ferrique, a fourni les résultats suivants.

Chlorure ferreux pur	+ 0,000077
Chlorure ferreux avec $\frac{1}{500}$ en volume de solution de perchlorure	— 0,000284
Chlorure ferreux avec $\frac{1}{50}$ en volume de solution de perchlorure	— 0,000599
Chlorure ferrique pur	— 0,001700

D'autres métaux, l'argent, le nickel, le magnésium, l'aluminium, tous plus ou moins altérables dans les solutions de leurs sels neutres, se comportent comme le fer dans les sels de sesquioxyde de fer, c'est-à-dire que le métal chaud est à l'extérieur le pôle négatif.

Avec des électrodes en platine, Bouty a obtenu les résultats suivants :

Solution	Coefficient thermo-électrique
Sulfate de cuivre	— 0,000743 Daniell
Azotate de cuivre	+ 0,001665
Chlorure de cuivre	+ 0,001485
Sulfate de cadmium	+ 0,000139
Azotate de cadmium	+ 0,000382
Chlorure de cadmium	— 0,001013
Sulfate ferreux	— 0,000902
Chlorure ferreux	— 0,000197
Sulfate ferrique	+ 0,000986
Chlorure ferrique	+ 0,000984
Azotate ferrique	+ 0,001829
Sulfate de nickel	+ 0,000456
Chlorure de nickel	+ 0,000469
Azotate de nickel	+ 0,000543

Les nombres de ce tableau ne doivent être considérés que comme approximatifs.

En multipliant le coefficient thermo-électrique par 273, on aurait la f. é-m. d'un couple dont l'une des surfaces de contact serait au zéro absolu, l'autre à zéro centigrade; les nombres ainsi obtenus sont ceux de l'ordre

de grandeur des forces électromotrices de contact, d
minées directement entre un métal et un liquide
température ordinaire.

Métal	Liquide	Force électromotrice moyenne pour 1° (entre 10° et 30°)	Moye
Argent....	Azotate d'argent..	— 0,000165 Dll	— 0,0
	Bain d'argent pour galvanoplastie..	— 0,000240	
Nickel.....	Chlorure de nickel	— 0,00208	— 0,0
	Azotate de nickel.	— 0,00234	
	Sulfate de nickel..	— 0,00200	
Magnésium. Aluminium.	Valeurs plus grandes que les précédentes, très incertaines.		

Phénomène analogue au phénomène de
tier (Bouty, 1879). — Lorsqu'on électrolyse du su
de cuivre ou de zinc entre deux thermomètres-éle
des (1) à l'aide d'un élément de Bunsen, l'on cons
que le thermomètre-électrode positif s'élève, qu
thermomètre négatif s'abaisse au dessous de la ter
rature du liquide ambiant. Ce dernier effet, un peu
faible que le premier, peut être évalué à $\frac{1}{20}$ de d
environ si l'on renverse brusquement le sens du
rant; le thermomètre, rendu négatif, baisse beau
plus vite que si l'on s'était borné à interrompr
courant.

L'électrolyte peut être parfaitement neutre ou n
blement acide, pourvu qu'il soit assez concentré
qu'il n'y ait pas de décomposition de l'eau; le sens
phénomène n'est pas modifié.

Il y a donc au pôle positif, où le métal se dissout,
source permanente de chaleur; au pôle négatif, où

(1) Thermomètres recouverts de cuiv

dépose, une source de froid ; l'une et l'autre paraissent très sensiblement égales et proportionnelles à l'intensité du courant.

Bouty attribue les phénomènes observés à une cause analogue à celle qui échauffe ou refroidit les soudures métalliques suivant le sens du courant qui les traverse (1).

PILES THERMO-ÉLECTRIQUES

(A) Les éléments du couple sont constitués par deux corps simples (métal ou métalloïde).

(B) Les éléments du couple sont constitués par un alliage et un corps simple.

(C) Les éléments du couple sont constitués par deux alliages.

(D) Les éléments du couple sont constitués par des substances diverses (sulfures, oxydes, alliages, métaux).

(E) Les éléments du couple sont constitués par un métal et un liquide.

(A) LES ÉLÉMENTS DU COUPLE SONT CONSTITUÉS PAR DEUX CORPS SIMPLES (MÉTAL OU MÉTALLOÏDE)

Pile de Melloni. — Cette pile se compose ordinairement de cinquante petits barreaux de bismuth et d'an-

(1) De la Rive a montré que, dans les tubes à gaz très raréfiés, des thermomètres placés au voisinage des deux électrodes indiquent des températures qui, dans les premières minutes, sont très différentes, la température étant plus élevée près du pôle positif. Mais il faut remarquer que les différences des températures aux deux pôles vont en diminuant avec le temps et finissent par être nulles; il en est de même lorsque la force élastique du gaz augmente : c'est ainsi qu'avec un tube à air atmosphérique la différence des températures dans le voisinage des deux électrodes est [illegible] la pression s'élève à 0,020 m,

timoine très déliés, ayant environ 4 à 5 centimètres de longueur, soudés les uns aux autres de manière que les barreaux de bismuth alternent avec ceux d'antimoine.

La figure 129 représente une pile de Melloni avec cône réflecteur, et la figure 130 une tranche de cette même pile.

FIG. 129. — Pile de Melloni (Ducretet).

C, cône réflecteur; P, pile.
n, pôle négatif; *m*, pôle positif.
a, *b*, les rhéophores.

FIG. 130. — Tranche de la pile de Melloni (Ducretet).

Pile de Gaugain. — Bismuth-cuivre. Cette pile a été employée comme étalon dans les mesures de f. é-m. Une des soudures est à 0°, l'autre à 100.

On représente ce couple par :

$$\frac{\text{Bi - Cu.}}{0^\circ - 100^\circ}$$

La f. é-m. de ce couple est égale à volt.

(B) LES ÉLÉMENTS DU COUPLE SONT CONSTITUÉS PAR UN ALLIAGE ET UN CORPS SIMPLE

Pile de Morren (1855). — Bismuth-fer blanc.

Pile de Clamond. — Alliage d'antimoine et de zinc; $\overset{+}{\text{fer}}$ (1).

Un appareil dont la surface de chauffage est de 20 m², qui mesure 1 mètre de diamètre, fait fonctionner simultanément deux lampes système Serrin, avec un pouvoir éclairant variant de 30 à 50 becs Carcels pour chaque lampe.

Le foyer ayant été soumis à différentes conditions de tirage et de chauffage, Cabanellas a trouvé les constantes suivantes.

La résistance intérieure d'un demi-générateur est 15,5 ohms.

La force électromotrice, en chauffe normale, est 109 volts.

Ce qui, pour la pile entière, représente une f. é-m. de 218 volts.

L'équivalent du courant résultant des données précédentes est de 1,534 unités électro-mécaniques, lesquelles représentent 156 kilogrammètres par seconde.

La même pile, ayant une surface de 35 décimètres carrés, peut déposer 20 grammes de cuivre par heure et dépense 170 litres de gaz. Les couples qui constituent

(1) L'alliage de zinc et d'antimoine donne la plus grande force électromotrice possible, quand les deux métaux sont alliés dans les proportions de 65 g. de zinc et 244 g. d'antimoine; mais cet alliage présente une trop grande résistance électrique.

cette dernière pile pèsent 200 grammes; 30 d'entre eux équivalent à un couple de Bunsen.

Pile de Jobert. — Fer-maillechort. On concentre les rayons polaires sur l'une des séries des soudures de la pile.

Pile de Becquerel. — Cuivre-alliage de bismuth (Bi 10 p. Sb 1 p.).

La f. é-m. de ce couple, entre 0° et 100°, vaut environ 0,0062 de la f. é-m. de l'élément Daniell.

Pile de Buff. — Disques de zinc et disques de laiton placés les uns sur les autres et séparés par des minces plaques de verre. Le premier et le dernier disque sont reliés au moyen d'un fil de platine. Cette pile est chauffée par un courant d'air chaud.

Le courant est dirigé du zinc au laiton.

Piles de A. Thenard. — (*a*) Fer-fonte.
(*b*) Fer-bronze.
(*c*) Fonte-bronze.

Le couple (*a*) possède une f. é-m. égale à la somme des forces électromotrices des couples (*b*) et (*c*).

Dans le couple (*b*) le courant va de la soudure froide à la soudure chaude et inversement dans le couple (*c*).

Pile de Clamond et Carpentier (1885). — Les couples sont constitués par des lames de fer ou de nickel et des barreaux d'alliage antimoine et zinc (2 molécules d'antimoine + 1 molécule de zinc).

Deux modèles ont été établis :

L'un comprend 12 couronnes de 10 éléments; ses

constantes, en marche normale, sont de 8 volts pour la f. é-m. et de 3,2 ohms pour la résistance (fig. 131).

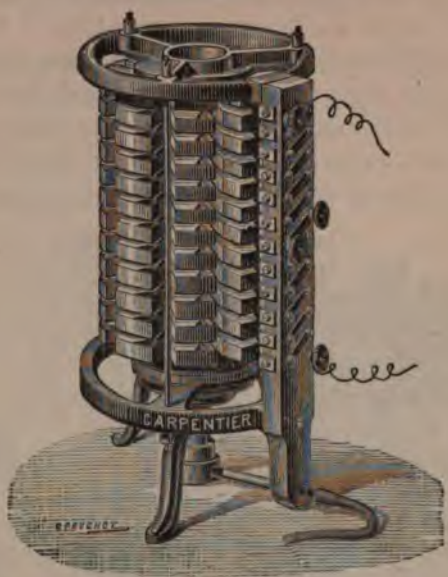


Fig. 131. — Pile thermo-électrique de Clamond et Carpentier.

L'autre comprend 6 couronnes de 10 éléments ; ses constantes, en marche normale, sont 3,6 volts et 0,65 ohm.

La dépense de gaz, la même pour les deux modèles, est de 180 litres à l'heure.

(C) LES ÉLÉMENTS DU COUPLE SONT CONSTITUÉS PAR DEUX ALLIAGES

Pile de Noé (1879). — Alliage à base d'antimoine-maillechort.

A l'extrémité supérieure d'un cylindre formé d'un alliage d'antimoine et de zinc, est soudée une capsule en maillechort, terminée par un petit manchon de même métal ; une pointe en fer surmonte le tout et vient conduire la chaleur du brûleur jusqu'à la soudure intérieure. Un faisceau de fils de maillechort, partant de la capsule de chacun des éléments pour aboutir au talon de l'élément suivant, forme le circuit extérieur (fig. 132).

Chaque élément développe, en marche normale, une

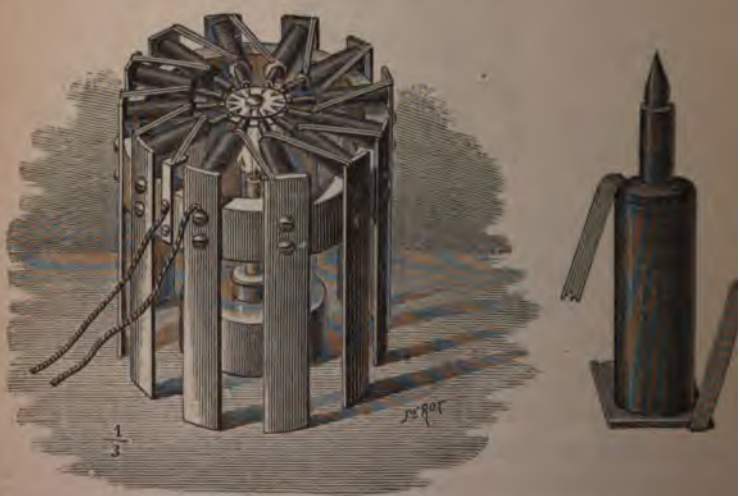


Fig. 132. — Pile thermo-électrique de Noé chauffée avec une lampe.

f. é-m. de 0,062 volt et possède une résistance de 0,025 ohm.

Les éléments sont montés en tension par groupes de 12, de 20, de 40, etc. La pile de 40 éléments est formée par 2 couronnes superposées, de 20 éléments cha-

cune. Un double disque de mica protège la pointe et le manchon des éléments contre la flamme du brûleur, qui peut être soit une lampe à alcool, soit un bec de Bunsen.

Pile de Chaudron. — Alliage formé de 2 parties d'antimoine et d'une partie de zinc. Lame mince de fer (figures 133 et 134).

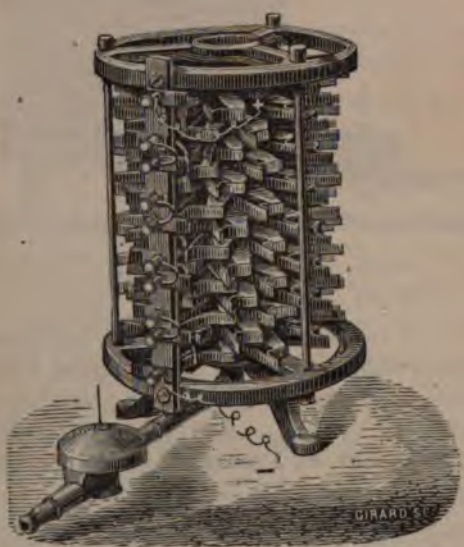


Fig. 133. — Pile thermo-électrique de Chaudron.

La f. é-m. de chaque élément de cette pile est de 0,06 volt.

Il faut brûler 30 m³ de gaz pour produire un cheval-heure.

Une pile de 100 éléments réunis en tension donn

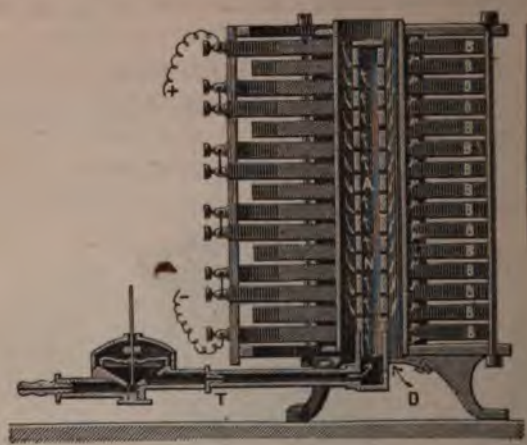


Fig. 134. — Coupe verticale suivant l'axe de la pile de Chaudron.

courant de 5,5 volts et de 6 ampères. La même
montée en quantité, dépose 60 g. de cuivre à l'heu
brûle 300 litres de gaz.

Pile de Marcus et Farmer (1864). — Cette
est constituée par deux alliages :

—	+
(Antimoine, zinc, bismuth)	(Zinc, cuivre, nicke

Marcus et Farmer ont été conduits à choisir les a
ges suivants.

En premier lieu, pour le métal positif :

Cuivre	10 parties
Zinc	6
Nickel	6

L'addition de 1 partie de cobalt rehausse considérablement la f. é-m.

Pour le métal négatif :

Antimoine	12 parties
Zinc	5
Bismuth	1

Plusieurs fusions successives augmentent la f. é-m. de l'alliage.

En second lieu, dans la combinaison précédente, on peut remplacer le métal positif par de l'argentan.

En troisième lieu, on peut prendre comme alliage positif :

Cuivre	65 parties
Zinc	31

et pour le négatif :

Antimoine	12 parties
Zinc	5

Les deux barreaux ne doivent pas être soudés, mais fixés l'un à l'autre à l'aide de vis.

Le métal positif fond vers 1200°, le négatif à 600° environ.

Dans ces éléments, ce n'est que l'échauffement du métal positif qui influe sur le développement de l'électricité.

Un fait intéressant, relatif à la conversion de la chaleur en électricité qui se produit dans cette pile, consiste en ce que l'eau, qui sert à refroidir la seconde face de contact de l'élément, se réchauffe très lentement tant que le circuit est fermé, et assez rapidement aussitôt qu'on l'ouvre.

(D) LES ÉLÉMENTS DU COUPLE SONT CONSTITUÉS PAR D SUBSTANCES DIVERSES (SULFURES, OXYDES, ALLIAGES, MÉT

Pile de Bunsen (1864). — Cette pile est formée des plaques de pyrite de cuivre (sulfure de cuivre e fer naturel) allié avec du cuivre, et des plaques de p lusite (peroxyde de manganèse naturel) allié avec l'antimoine et de l'étain. La f. é-m. de cette pile dans conditions les plus favorables (c'est-à-dire avec échauffement voisin du point de fusion de l'étain, d' part, et d'une température de 60°, d'autre part) e celle de l'élément Daniell comme 1 : 9,7 ; sa résist est de 0,72 de celle de ce même élément.

Cette pile est dix fois plus forte que $\frac{\text{Bi-Sb}}{0^\circ-100^\circ}$

Si on remplace dans cette pile la pyrite de cuivre du platine, la f. é-m. augmente et peut atteindre jus $\frac{1}{10}$ de Daniell, mais la résistance augmente auss devient 18 fois plus grande que celle de l'élément Dan

Remarque. — La pyrite naturelle peut se fondre s éprouver de décomposition, mais la fusion lui fait s une modification qui la fait descendre bien au-dess du bismuth dans la série thermo-électrique.

Il faut donc se servir du minéral à l'état naturel on peut, du reste, le travailler facilement pour donner la forme voulue.

Piles de Becquerel (1865). — (*a*) Un couple ther électrique formé par le bismuth sulfuré (1 p. de B 1 p. de S.) et le cuivre a une f. é-m. plus de 3 foi quelquefois 10 fois supérieure à celle du couple ordin

bismuth-cuivre, dans les mêmes conditions de température et de conductibilité électrique.

D'après Becquerel, le protosulfure de cuivre fondu est éminemment positif par élévation de température par rapport aux autres substances minérales et métalliques; mais cette matière exige pour cela un état moléculaire sans lequel ses effets électriques ne peuvent être observés. On lui donne cet état particulier en le fondant à une température peu supérieure à son point de fusion, et en le coulant dans des moules de façon à ce que les barreaux et les plaques présentent une cassure fibreuse ainsi que des bulles répandues çà et là dans la masse. Si on le fond à plusieurs reprises à une haute température, et qu'on le coule en masses parfaitement homogènes, son pouvoir thermo-électrique est presque détruit.

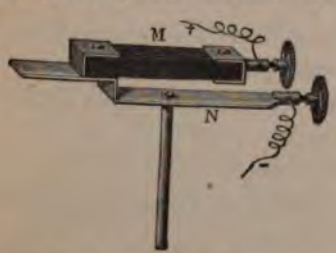


Fig. 135. — Elément de la pile (*b*) de Becquerel (Ducretet).

Ce résultat explique peut-être le motif pour lequel Bunsen a trouvé que la pyrite cuivreuse naturelle fondue perd en grande partie son pouvoir thermo-électrique.

(*b*) Cette autre pile se compose de barres de sulfure de cuivre fondu et de barres de maillechort ou argentan. Cette pile, chauffée à 360°, développe une f. é-m. égale à $\frac{1}{8}$ de l'élément Daniell, la f. é-m. de cette pile augmente jusqu'à 450°, mais à partir de cette température elle diminue. Dans cette pile, le sulfure est positif et joue le rôle de l'antimoine des piles ordinaires.

La figure 135 représente un élément de cette pile.

Conditions à remplir pour obtenir le m mum d'effet utile dans les couples thermo-é triques.

1° Que les corps employés se trouvent placés a loin que possible l'un de l'autre dans la série ther électrique.

2° Qu'ils permettent d'opérer avec une grande d rence de température, sans qu'on soit obligé d'a recours à de la glace, condition qui ne peut être ren que si les barreaux possèdent un point de fusion t élevé.

3° Que les matériaux dont on compose les barr soient à bas pris, et que ceux-ci soient faciles à vailler.

4° Enfin, que le corps isolant qui doit être emp pour l'assemblage des éléments puisse résister à températures élevées et soit suffisamment solide et e tique.

(E) LES ÉLÉMENTS DU COUPLE SONT CONSTITUÉS PAR MÉTAL ET UN LIQUIDE

Pile de Pacinotti (1865). — Deux vases de cu sans soudure sont disposés concentriquement et l'in valle qui les sépare est rempli d'une solution concen d'azotate de cuivre.

Le vase extérieur est refroidi dans de la glace, vase intérieur est chauffé par un courant de vapeur d'

Dans ces conditions, il se développe un courant diri l'extérieur du cuivre chaud vers le cuivre froid ; la f. de ce couple croit assez régulièrement avec la différe de température.

En remplaçant les vases de cuivre par des vases de zinc, l'azotate de cuivre par du sulfate de zinc, Pacinotti a trouvé une f. é-m. égale à environ 1 Daniell, quand on établit entre les deux vases une différence de température de 180°. Le pôle chaud est le pôle positif.

Pile de Becquerel (1866). — Cette pile est constituée par deux lames de cuivre plongeant dans une dissolution de sulfate de cuivre. L'une des lames est refroidie à 0° et l'autre est chauffée à 100°. E = 0,054 Daniell.

Pile de Bleekrode (1869). — Cette pile se compose de deux verres à expérience réunis par un siphon : l'un est refroidi dans la glace, l'autre chauffé dans une étuve, et tous deux sont remplis d'une même solution métallique et pourvus d'électrodes du métal dissous. Le courant va du pôle chaud au pôle froid à l'extérieur, avec le sulfate de cuivre, l'acétate d'argent, le chlorure de zinc. La f. é-m. croît assez rapidement avec la température.

Pile de Hellesen (1877). — Elle est constituée par deux éprouvettes de verre réunies près de leur ouverture par un conduit de quelques centimètres, et dans lesquelles sont fixées, l'une en haut, l'autre en bas, deux électrodes en cuivre. Ces éprouvettes sont remplies par une solution de sulfate de cuivre. En chauffant avec une lampe à alcool l'éprouvette dont l'électrode occupe la partie supérieure, un courant relativement énergique se produit, et l'électrode, ainsi chauffée par l'intermédiaire du liquide, se recouvre d'un dépôt de cuivre. On obtient le même résultat en employant comme électrodes du

platine et du plomb, et comme conducteur électrol
de l'acide sulfurique étendu. Avec les métaux bon
ducteurs de la chaleur on peut employer aussi le
sitif suivant. On fixe sur les bords d'un verre
d'une solution de sulfate de cuivre l'une des lai
cuivre recourbée de manière à affleurer d'un c
surface du liquide et à présenter de l'autre cô
dehors du vase, une surface assez grande pour p
être chauffée.

En plongeant au fond du vase l'autre lame, et
réunissant à la première par un fil recouvert de
percha, on obtient, par l'échauffement de cette pr
lame, un courant presque aussi énergique qu'avec
dispositif.

Faraday avait déjà cherché à réaliser cette expé
en employant un tube en U, mais il n'obtint auc
sultat significatif.

Cela s'explique par suite de la disposition de l'
rience, le liquide ne présentant pas autour des él
des une assez grande différence de température.

Pile de Riatti (1884). — Cette pile est formé
un récipient de bois ou de porcelaine traversé par
tuyaux de cuivre fixés à une certaine distance l'
l'autre ; le tuyau supérieur est parcouru par de l
peur d'eau à 5 atmosphères (150°) ; dans le tuyau
rieur coule de l'eau froide. Le récipient contien
dissolution de sulfate de cuivre. Le circuit étant f
le cuivre d'un des tuyaux se dissout et se dépos
l'autre.

Mesure des forces électromotrices thermo-électriques au contact d'un métal et d'un liquide. Bouty a trouvé que cette f. é-m., avec une lame de cuivre dans une solution cuivrique, est, pour un degré thermométrique de 0,000688 de celle de l'élément Daniell, et il a constaté qu'elle est rigoureusement proportionnelle à la différence des températures des deux lames. Cette même proportionnalité se retrouve avec le platine, le zinc amalgamé, le cadmium, le mercure, l'or et le fer, immergés dans leurs sels respectifs. Il arrive de cette manière aux chiffres suivants pour représenter la f. é-m. en moyenne développée pour une différence d'un degré entre les températures des deux lames immergées :

Platine	0,000735
Cuivre	0,000696
Zinc	0,000705
Cadmium	0,000616
Mercure	0,000140
Or	0,000024
Fer	0,000002

D'après le tableau précédent, les f. é-m. du cuivre et du zinc sont à peu près égales; il arrive qu'un élément Daniell a sa f. é-m constante, quelle que soit la température à laquelle il est soumis.

TABLEAU DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES PILES THERMO-ÉLECTRIQUES

Piles thermo-électriques	de Bunsen	0,110 volt
—	de Marcus	0,004
—	de Becquerel (0°-800°)	0,380
—	de Clamond	0,036

Relation entre les propriétés thermo-triques, la résistance électrique et la d de l'acier. — C. Barus (1879) a observé que la tance et la f. é-m. thermo-électrique varient le degré de trempe, de telle façon que la résis électrique est fonction linéaire de la f. é-m. acquis l'acier.

TABLEAU COMPARATIF DES FORCES ÉLECTROMOTRIC DU COUPLE MARCUS (Alliage de 2 p. d'antimoine et 1 p. de zinc) et mai ET DU COUPLE BECQUEREL, sulfure de cuivre et maillechort (D'après CAZIN et ANGOT)

Température de la soudure chaude Soudure froide à 0°	Force électromotr. rapportée au couple Bi-Cu		Nombre d'élén nécessaires pour la f. é-m. de 1 l	
	Sulfure de cuivre	Alliage d'antimoine	Sulfure de cuivre	All d'anti
100°.....	3,111	1,830	66,6	11
200°.....	6,044	2,893	34,3	7
300°.....	12,561	6,227	16,5	3
358°,5 (ébullition du mercure).....	18,000	8,300	11,5	2
460° environ.....	34,710	14,780	5,9	1
L'alliage d'antimoine fond entre 520° et 525°				
550°.....	52,580	»	4,0	»
800°.....	78,880	»	2,63	»

De 800° à 1030° ou 1040° (fusion du sulfure de cui la force électromotrice du couple à sulfure n'augm plus que de $\frac{1}{9}$ de sa valeur.

TABLEAU DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE QUELQUES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES (1)

(D'après Becquerel)

Éléments positifs (+)	Éléments négatifs (—)	Force électromotrice, celle de l'élément Daniell = 100	Nombre de couples nécessaires pour donner la force électromotrice de 1 Daniell
Tellure	Maillechort	4,121	24,2
Sulfure de cuivre (effet maximum)	Maillechort	3,402	29,4
Alliage { Antimoine.. 806, Cadmium.. 696	Alliage { Bismuth 10, Antimoine 1	2,761	36,2
Alliage { Antimoine. 806, Cadmium.. 696, $\frac{1}{10}$ du poids du mélange de bism.	Id.	1,920	52,1
Id.	Maillechort	1,426	70,0
Alliage { Antimoine.. 806, Zinc..... 406, $\frac{1}{10}$ du poids du mélange de bism.	Maillechort	0,896	111,6
Antimoine	Bismuth	0,532	188,0
Cuivre	Bismuth	0,391	256,0

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES

(D'après Stefan, 1865).

Corps positifs (+)	Corps négatifs (—)	F. é-m.
Pyrite cuivreuse en feuillets	Cuivre	0,041 volt
Pyrite cuivreuse compacte	Cuivre	0,120
Pyrolusite	Cuivre	0,083
Pyrite cuivreuse compacte	Pyrite de cuivre en feuillets	0,077

(1) Pour tous ces couples, les températures des soudures étaient 0° et 100°.

Corps positifs (+)	Corps négatifs (—)	F.
Cuivre	Pyrite de cobalt cristallisée	0,041
Pyrite de cobalt granuleuse	Cuivre	0,014
Cuivre	Pyrite de fer	0,068
Pyrite de cuivre compacte	Pyrite de fer	0,180
Pyrite de cuivre en feuillets	Pyrite de fer	0,110
Cuivre	Cuivre panaché	0,077
Galène antimonifère fine	Cuivre	0,110
Galène antimonifère grossière	Cuivre	0,109
Galène antimonifère en gros cristaux	Cuivre	0,110
Galène antimonifère en gros cristaux	Cuivre panaché	0,200

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE QUELQUES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES

(G. Chaperon, 1886).

+ —	20 à 120°	20 à 400
Iodure d'argent - Argent	0,115 volt	0,192
Phosphure de zinc - Argent	0,107	0,362
Sulfure d'étain - Argent	0,052	0,227
Galène cristallisée (*a*) (1) - Argent	0,034	
Lame très mince d'oxyde de cuivre - Argent	0,03	
Arséniure de zinc - Argent	0,014	
Antimoniure de zinc - Argent	0,018	
— + Sulfure d'argent - Argent	0,091	0,108
Fer spéculaire - Argent	0,063	0,250
Galène cristallisée (*b*) (1) - Argent	0,029	

(1) Les deux variétés *(a)* et *(b)* de galène existent dans même échantillon provenant de Pontgibaud; on n'a pour encore signalé aucune hémièdrie de ce cristal cubique.

VIII

PILES SÈCHES
PILES TERRESTRES ET SOUS-MARINES

PILES SÈCHES

Ces piles se composent de plusieurs disques superposés comme les éléments de la pile à colonne de Volta. Leur force électromotrice est assez forte, mais leur résistance est considérable.

Desormes et Hachette (1803) sont les premiers qui aient cherché à construire des piles sans conducteurs liquides, dont l'action pût se soutenir longtemps au même degré d'énergie.

Cette pile se compose de couples zinc-cuivre entre lesquels on interpose, au lieu de liquide, de la colle d'amidon mêlée ou non avec des sels, la gomme-gutte, le vernis, et plusieurs autres substances, de façon à former des rondelles solides.

Biot (1804) construisit également une pile sèche, dont la disposition était la même que celle de Volta, sauf que les rondelles de drap imbibées d'eau acidulée étaient remplacées par des disques d'azotate de potassium fondu.

Pile de Berhens (1805). — Zinc-cuivre, papier doré.

Pile de Déluc (1809). — Elle se compose d'un grand nombre de rondelles très minces de zinc et de papier doré superposées et bien pressées les unes contre les autres à l'aide d'une vis.

Pile de Zamboni (1812). — Papier recouvert d'étain sur l'une de ses faces et de bioxyde de manganèse sur l'autre.

Pour que cette pile puisse décomposer l'eau, il faut qu'elle soit composée de 200 éléments environ. La f. é-m. de chaque élément est donc égale à 0,0075 volt.

On prépare cette pile de la manière suivante.

Sur le revers des feuilles de papier étamé on passe une couche d'huile d'olive, ou d'une solution de miel dans beaucoup d'eau, et mieux encore d'une solution saturée de sulfate de zinc ; et, sur cette couche à peine sèche, on saupoudre de bioxyde de manganèse finement pulvérisé.

On superpose dans le même sens plusieurs feuilles préparées, et, avec un emporte-pièce, on forme d'un seul coup un nombre de couples égal à celui des feuilles. Ces couples, réunis au nombre de plusieurs mille et pressés les uns contre les autres, forment une pile que l'on garnit extérieurement de soufre en poudre.

Pile de Watkins (1828). — Elle se compose de 60 à 80 plaques de zinc, décapées et polies sur une de leurs surfaces et non sur l'autre, et fixées dans une auge de bois à 1 mm. de distance les unes des au

qu'elles n'en soient séparées que par une couche d'air très mince.

Faible f. é-m.; grande résistance.

L'humidité de l'air favorise l'action de cette pile.

Toutes les piles sèches ne fonctionnent, d'ailleurs, que grâce à l'humidité de l'air.

Si l'on place, en effet, une de ces piles dans un vase bien desséché par du chlorure de calcium fondu, elle cesse de dégager de l'électricité.

Pile de Buff. — Cette pile se compose de plusieurs disques de laiton doré, de zinc et de plaques minces de verre.

Par l'action de la chaleur, cette pile dégage un faible courant. Une pile de dix couples produit une divergence de 10 mm. à l'électroscope à feuilles d'or.

Pile de Shellford-Bidwell (1885). — Cette pile est constituée par une lame de cuivre (pôle positif) et par une lame d'argent (pôle négatif), entre lesquelles se trouve une couche de sulfure de cuivre fortement comprimée.

E = 0,5 volt. R = 7 ohms, pour une surface d'électrode de 61,5 mm. sur 50.

L'intensité de ce couple est de 6,800 micro-ampères, à travers une résistance extérieure de 0,2 ohm.

Réactions chimiques. Le sulfure de cuivre se décompose en cuivre et soufre; le cuivre se dépose sur la lame de cuivre, tandis que le soufre se porte sur la lame d'argent et la transforme en sulfure, d'où il résulte que, dans ce couple, l'argent joue le rôle du zinc des piles ordinaires.

Shellford-Bidwell a également constaté que l'action de la lumière fait diminuer le courant produit par ces éléments, tandis que la chaleur l'augmente.

PILES TERRESTRES ET SOUS-MARINES

Kemp (1828) imagina de plonger dans la mer, à un demi-mille de distance l'une de l'autre, deux grandes plaques zinc et cuivre, qu'il reliait par un fil suffisamment isolé sur le rivage.

En interposant au milieu de ce fil un galvanomètre, il put s'assurer qu'un courant le parcourait dans sa longueur.

Peu de temps après, Fox et Reich répétèrent ces expériences en substituant la terre à l'eau de mer.

Becquerel, Magrini, Matteucci et d'autres savants s'occupèrent de la même question.

D'après Du Moncel (1), voici les conclusions que l'on peut tirer des recherches faites par ces savants.

1° Des plaques oxydables de même métal et de même grandeur, réunies par un fil isolé, peuvent donner naissance à un courant tellurique assez énergique lorsqu'elles sont enterrées dans des terrains différemment humides ; alors le courant qui prend naissance est dirigé (à travers le circuit métallique) de la plaque enterrée dans le terrain le plus humide, celle-ci se comportant d'ailleurs exactement comme la lame électropositive d'un couple voltaïque.

2° Le courant ainsi produit est d'autant plus éner-

(1) *Exposé des applications de l'électricité.*

gique que la différence d'humidité des terrains est plus grande, que la surface de la plaque électropositive est plus attaquable et que la plaque électronégative est plus grande.

3° Ces courants, pour un circuit métallique constitué par un fil de fer télégraphique de 3 mm. de diamètre et de 1735 mètres de longueur, ont pu atteindre une f. é-m. égale au $\frac{1}{6}$ environ de l'élément Daniell.

4° Ces courants perdent successivement de leur intensité, à mesure que la terre se dessèche autour des plaques.

Palagi a pu obtenir des effets plus puissants et plus durables en substituant à la lame de cuivre une plaque de charbon. L'amalgamation du zinc contribue aussi à augmenter l'intensité du courant.

Une chaîne de vingt-quatre zincs fut mise au point d'Oissel, près Rouen, et une de quarante charbons à Asnières ; la distance entre ces deux stations était de 120 kilomètres ; le télégraphe Wheatstone put fonctionner ; il fonctionna même avec un seul charbon.

L'une des plus intéressantes observations que Becquerel ait faites sur ces sortes de courants, est que l'eau est positive par rapport à la terre quand elle appartient à un cours d'eau ou à une rivière, mais que l'inverse a lieu quand cette eau est dormante au fond d'un puits.

Lambron, qui a étudié cette question au point de vue des eaux thermales et sulfureuses, a reconnu que les conclusions de Becquerel peuvent être modifiées dans certaines circonstances. Ainsi, avec les eaux sulfureuses la terre est toujours positive par rapport à ces eaux, qu'elles soient *courantes* ou *dormantes*.

Avec les eaux ordinaires les effets signalés par Becquerel se retrouvent le plus souvent, mais Lambron a reconnu cependant que la terre était négative par rapport à l'eau d'un puits creusé dans un sol sableux : l'eau de ce puits partageait la même polarité que celle du cours d'eau lui-même. D'un autre côté, Lambron a également reconnu que cette même eau courante pouvait devenir négative par rapport à la terre après avoir subi une chute sur des rochers, et alors qu'elle se trouvait à l'état floconneux et bouillant (1).

Pile terrestre de Hogé et Pigott. — Cette pile se compose de trois lames de métaux différents d'une nature telle que l'un de ces métaux soit à la fois électro-négatif et électro-positif par rapport aux deux autres. Ces conditions ont été réalisées avec le cuivre, le fer et le zinc.

Avec les piles terrestres, précédemment décrites, on est obligé de télégraphier dans le même sens, tandis que, avec la pile de Hogé et Pigott, on peut renverser à volonté le sens du courant.

D'après Hogé et Pigott, ce système télégraphique aurait été essayé avec succès entre Southampton et Guernesey.

D'après Du Moncel, ce système télégraphique ne fonctionnerait plus au-delà de 20 kilomètres.

Pile terrestre de Lenoir. — Ce système, dit Du Moncel, consiste à placer les deux lames zinc et charbon dans des vases poreux de très grandes dimensions

(1) Pour plus de détails, voir : *Bulletin de la Société médicale de Paris*, et *Les Mondes*, t. V, page 115.

enfoncés en terre aux deux stations opposées, dans un terrain humide, et contenant chacun un liquide différent.

L'un de ces deux liquides, qui correspond au vase poreux, dans lequel est immergé l'électrode de charbon, est de l'eau acidulée avec de l'acide azotique à un degré très faible. L'autre, dans lequel est immergé la lame de zinc, n'est que de l'eau salée. Avec cette pile on a pu fonctionner jusqu'à une longueur de ligne de 57 kilomètres de fil télégraphique.

Pile sous-marine de Pigott. — En réunissant l'âme d'un câble à l'enveloppe de fer qui l'entoure, on obtient un courant électrique dont l'intensité est égale à la quarante-millième partie de l'intensité du courant fourni par un seul couple de Daniell agissant sur un circuit sans résistance.

IX

SOURCES DIVERSES D'ÉLECTRICITÉ

I. — ACTIONS MÉCANIQUES

Dégagement de l'électricité par le frottement des solides. — Thalès de Milet (600 avant J.-C.) découvre que l'ambre frotté acquiert la propriété d'attirer les corps légers.

Lorsqu'on frotte avec un morceau de laine ou une peau de chat un certain nombre de substances, telles que l'ambre, le verre, la résine, le soufre, etc., celles-ci acquièrent la propriété d'attirer pendant un temps plus ou moins long les corps légers, comme des brins de paille, de papier, etc.

On divise les corps en deux classes.

1re Classe — Corps qui s'électrisent positivement par le frottement : *verre.*

2e Classe — Corps qui s'électrisent négativement par le frottement : *résine.*

Ces deux électricités sont représentées par les signes algébriques + et —, comme il suit :

+ Électricité positive (vitrée).
— Électricité négative (résineuse).

Deux corps chargés de la même électricité se repoussent.

Deux corps chargés d'électricités contraires s'attirent.

Lois des attractions et des répulsions électriques.

1° Les attractions et les répulsions électriques sont en raison inverse des carrés des distances.

2° Les attractions et les répulsions électriques sont proportionnelles aux produits des quantités d'électricité répandues sur les deux corps qui s'attirent ou qui se repoussent.

Générateurs d'électricité statique.

Machine à plateau de verre de Ramsden (fig. 136).

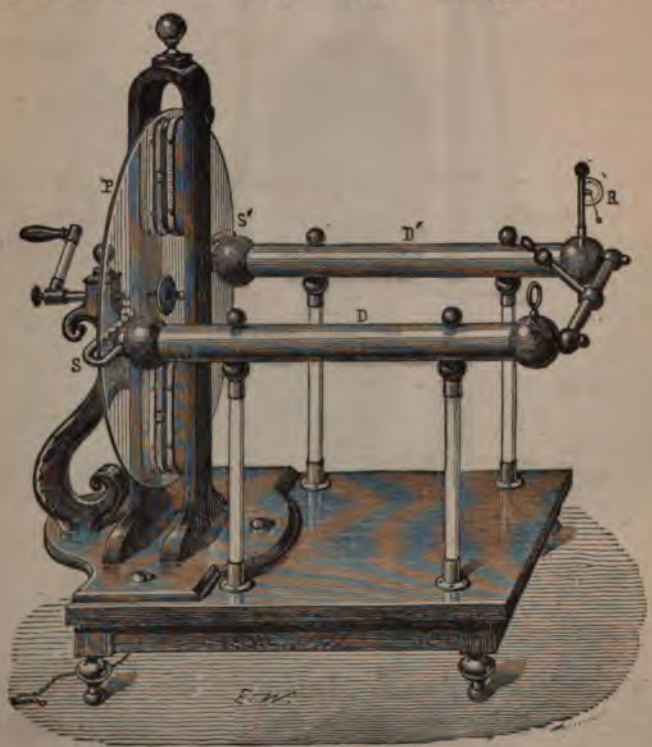


FIG. 136. — Machine de Ramsden.

Machine à cylindre de verre de Nairne.

Machine à globe de soufre d'Otto de Guericke.

Machine diélectrique de F. Carré (1868) à deux disques de caoutchouc durci, dont l'un agit par induction sur l'autre (fig. 137).

Fig. 137. — Machine de Carré.

Machine à deux plateaux de verre de Holtz. — Cette machine ne fonctionne qu'à la condi-

tion d'être *amorcée* par un bâton de résine ou de caoutchouc durci, préalablement électrisé (fig. 138 et 139).

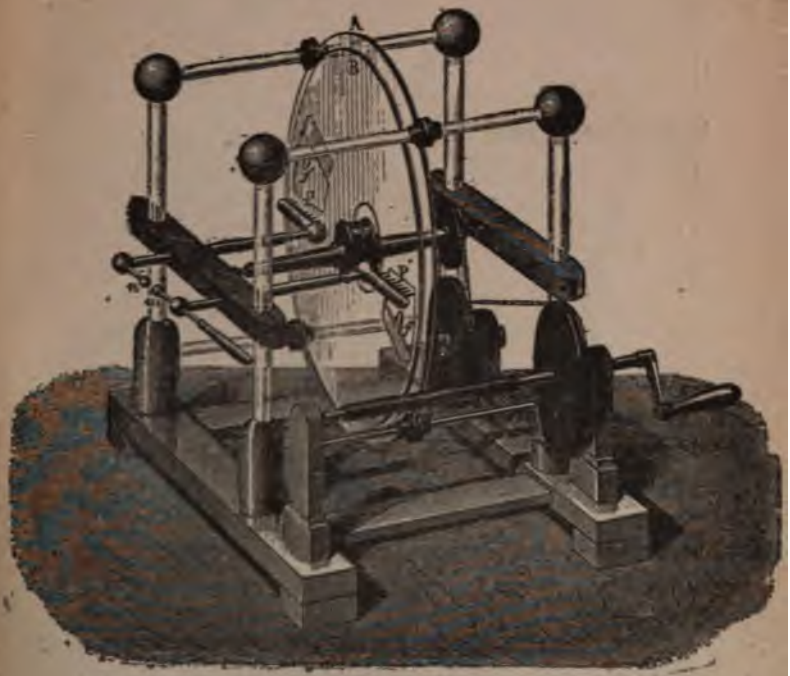


Fig. 138. — Machine de Holtz.

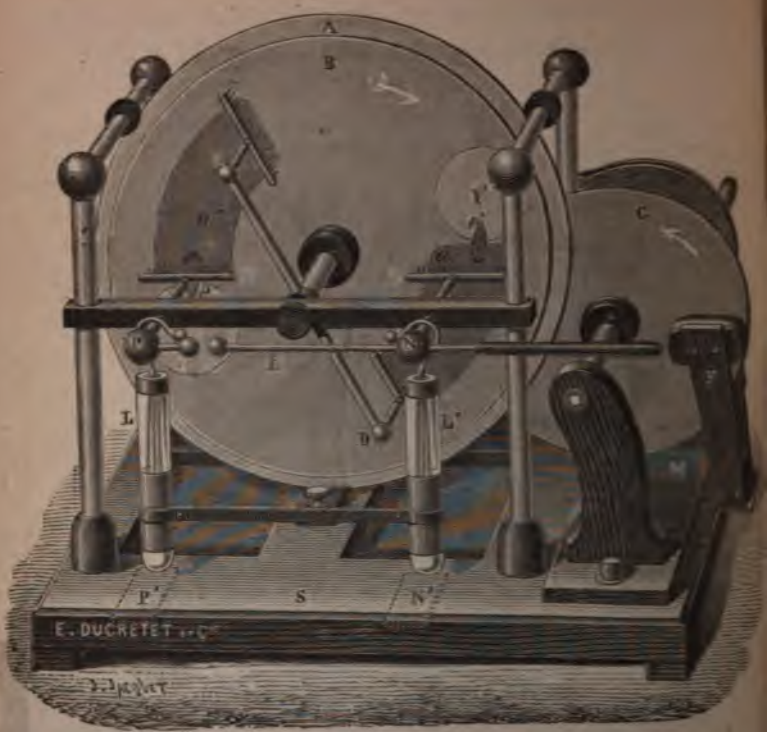


Fig. 139. — Machine de Holtz à amorçage automatique.

Electrophore de Volta. — Gâteau de résine sur la surface duquel repose un plateau de bois recouvert d'une feuille d'étain, et muni d'un manche en verre. On le charge en élevant le plateau métallique et en battant le gâteau de résine avec une peau de chat; puis l'on pose le plateau métallique sur le gâteau, et finalement on touche le plateau avec un doigt et on le sépare du gâteau.

COMPARAISON DES MACHINES ÉLECTRIQUES
(MASCART, 1873)

QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ QUE DIVERS APPAREILS PRODUCTEURS D'ÉLECTRICITÉ PEUVENT DÉBITER EN UN TEMPS DONNÉ

	Diamètre du plateau	Débit par tour	Débit par seconde
Machine Ramsden ordinaire	0,97 m.	1,00	1,00
— — plus grande	1,62	1,70	1,70
— — à coussins isolés	0,98	1,00	1,00
Machine Von Marum	0,84	1,40	1,40
Machine Nairne à cylindre	0,32	0,18	0,27
Machine Holtz ordinaire	0,55	0,45	4,50
— — à deux plateaux mobiles	0,55	0,86	8,60
— — à deux plateaux de rotation inverses	0,30	0,23	2,30
Machine Carré à plateau de caoutchouc	0,50	0,15	1,50
Machine Armstrong			2,40
Grande bobine d'induction			13,00

Force électromotrice développée par les machines à frottement. — Les machines qui donnent des étincelles de 3 décimètres de longueur ont un potentiel correspondant à peu près à celui d'une pile de 80 à 100 000 éléments Daniell (Thomson).

La plus grande f. é-m. que l'on peut développer avec une machine de Holtz serait environ 52 000 fois plus grande que celle d'un élément Daniell. La résistance de cette machine est d'environ 2 800 millions d'ohms, avec une vitesse de rotation du plateau tournant de 2 tours par seconde. Avec une vitesse de 8 tours par seconde,

la résistance de la machine est d'environ 570 millions d'ohms (Rossetti).

L'intensité maxima fournie par la machine de Holtz est donc égale à

$$I = \frac{52\,000}{57\,000\,000} = \frac{1}{1100}$$

de celle produite par un élément Daniell sur un circuit total d'un kilomètre.

Exner (1883) a trouvé :

Pour la machine de Holtz à la vitesse de			1 tour par seconde		10 000 volts
—	—	—	3,5	—	22 000
—	de Winker	—	1 ou 3	—	15 500

L'addition d'une bouteille de Leyde à la machine ne change pas les résultats d'une manière appréciable.

D'après les expériences de Kohlrausch, le courant maximum fourni par une machine de Holtz ne peut décomposer par seconde que 0,0035 microgramme (milligramme) d'eau, ce qui correspond à une intensité d'environ 40 milli-ampères. En supposant que la f. é.m. de la machine, lorsqu'elle produit le courant maximum, soit de 30 000 volts, on a, d'après la loi de Joule,

$$W = \frac{EI}{9{,}81} \text{ ; } 1{,}34 \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

INFLUENCE DE LA NATURE DES CORPS PLACÉS SUR LES FROTTOIRS DE LA MACHINE ÉLECTRIQUE SUR LA LONGUEUR DES ÉTINCELLES PRODUITES

(E. Becquerel, 1856)

Le plateau en verre de la machine avait 65 centimètres de diamètre, et les boules de cuivre chacune 4 centimètres.

Substances en poudre placées sur le frottoir et prenant l'électricité négative.	Longueur maxima des étincelles.
Amalgame de zinc et d'étain.	Variable entre 140 et 100 mm.
Bisulfure d'étain.....	—
Talc.....	Variable entre 100 et 70 mm.
Sulfure d'antimoine.....	—
Peroxyde de manganèse.....	—
Farine.....	—
Charbon de cornue en poudre impalpable.....	Variable entre 50 et 40 mm.
Plombagine.....	—
Oxyde de zinc.....	—
Feuilles d'étain.....	Variable entre 40 et 20 mm.
Fleur de soufre	—
Lycopode.....	Effets assez faibles.
Savon en poudre.....	—

Inconvénient dans l'emploi du caoutchouc vulcanisé dans les machines électriques. — On sait que l'ozone attaque le caoutchouc vulcanisé ; Wright (1872) a constaté qu'il se forme dans cette action de l'acide sulfurique. Cette production est un inconvénient pour l'usage des machines électriques, qui produisent de l'ozone. Cet ozone, agissant sur les isolateurs en caoutchouc, produit de l'acide sulfurique qui attire l'humidité, et qui enlève ainsi beaucoup d'énergie à la machine.

Pour parer à cet inconvénient, on saupoudre les isolateurs avec de la magnésie.

Appareil de décharge. — Faraday a appelé ainsi les tuyaux métalliques destinés à amener le gaz d'éclairage qui communiquent d'une manière parfaite avec le sol.

TABLE DE QUELQUES CORPS CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DE L'ÉLECTRICITÉ PRODUITE PAR LE FROTTEMENT

(HAÜY, 1818)

Corps isolants, et qui acquièrent par le frottement l'électricité vitrée (positive).

(a) Electriques aussi par la chaleur.

Magnésie boratée.	Silice fluatée.
Alumine.	Axinite.
Tourmaline.	Mésotype.
Prehnite.	Zinc oxydé.

(b) Non électriques par la chaleur.

Spath d'Islande.	Aragonite.
Chaux phosphatée d'Espagne.	Chaux fluatée.
Chaux sulfatée.	Chaux anhydro-sulfatée.
Baryte sulfatée.	Baryte carbonatée.
Strontiane sulfatée.	Strontiane carbonatée.
Magnésie sulfatée.	Chaux boratée siliceuse.
Potasse nitratée.	Potasse sulfatée.
Soude muriatée.	Glaubérite.
Quartz-hyalin.	Zircon.
Corindon-hyalin.	Cymophane.
Spinelle.	Emeraude.
Euclase.	Dichroïte.
Grenat.	Essonite.
Idocrase.	Feldspath.
Diamant	Plomb carbonaté.
Plomb sulfaté.	Schéelin calcaire.
Zinc carbonaté.	Etain oxydé.

Corps isolants, et qui acquièrent par le frottement l'électricité résineuse (négative).

Soufre.
Rétin.
Succin.
Anthracite (c'est la seule substance de ce groupe qu'il soit nécessaire d'isoler pour qu'elle s'électrise).
Bitume.
Asphalte.
Mellite.

Corps conducteurs.

(a) Electriques vitreusement.

Argent pur.
Argent monnayé.
Cuivre pur.
Cuivre monnayé.
Laiton.
Mercure argental.
Argent natif.
Plomb pur.
Cuivre natif.
Zinc pur.
Bismuth natif.

(b) Electriques résineusement.

Platine pur.
Palladium.
Or natif.
Nickel pur.
Fer forgé.
Amalgame d'étain (des glaces).
Antimoine pur.
Argent antimonial.
Fer arsénical.
Manganèse oxydé.
Plomb sulfuré.
Cuivre gris.
Graphite.
Fer sulfuré magnétique.
Bismuth sulfuré.
Platine natif.
Or pur.
Or monnayé.
Fer natif.
Etain pur.
Arsenic natif.
Antimoine natif.
Nickel arsénical.
Fer oxydulé.
Argent sulfuré.
Cuivre pyriteux.
Cuivre sulfuré.
Fer sulfuré.
Etain sulfuré.
Manganèse sulfuré.

Antimoine sulfuré.
Fer chromaté.
Cobalt oxydé noir.
Schéelin ferruginé
Cérium oxydé.
Argent antimonié sulfuré.
Mercure sulfuré.
Cuivre oxydulé.
Arsenic sulfuré.
Mercure muriaté.
Plomb chromaté.
Plomb phosphaté.
Cuivre sulfaté.
Fer arséniaté.
Zinc sulfuré.
Molybdène sulfuré.
Fer oxydé.
Urane oxydulée.
Tantale oxydé.
Fer oligiste.
Arsenic sulfuré.
Titane oxydé.
Fer oligiste.
Plomb molybdaté.
Cuivre carbonaté.
Cuivre phosphaté.
Cuivre hydraté.
Fer phosphaté.
Fer sulfaté.
Cobalt arséniaté.

Expériences de E. Hagenbach (1872).

1° Si l'on frotte le verre dans un sens déterminé, et qu'on se serve de la peau du cou ou des pattes de chat, le verre est négatif; il est positif, au contraire, si l'on se sert de la peau du dos.

2° Si, avec la peau du cou ou des pattes de derrière, on frotte le verre dans un sens déterminé, il est négatif; il est positif, au contraire, si l'on frotte alternativement dans un sens et dans l'autre.

3° Avec la peau des pattes de derrière, une friction, accompagnée d'une légère pression, rend le verre négatif; il devient, au contraire, positif, si la pression est considérable.

4° Un bâton de verre, frotté alternativement dans les deux sens sur la peau des pattes de devant, devient positif; il devient, au contraire, négatif, si on le transporte successivement sur toutes les parties de

On s'est servi, dans ces expériences, d

qui n'avait pas été soumis à la flamme de l'alcool. Un verre dépoli, ou un verre qui a été soumis à l'action de la flamme de la lampe à alcool, serait toujours négatif dans son frottement avec la peau.

Porcelaine.— Frotté avec la laine ou la soie, un tube de porcelaine poli devient positif; il devient, au contraire, négatif, s'il est dépoli.

Un tube de porcelaine dépoli, frotté avec du caoutchouc vulcanisé, est d'abord positif; si l'on fait durer le frottement, et que l'on augmente la pression, il devient négatif et reste désormais négatif, que le frottement avec le caoutchouc soit faible ou fort. Ce fait s'explique par un dépôt de soufre à la surface du tube.

Papier. — La composition et la texture du papier ont une grande influence. En général, la plupart des papiers deviennent négatifs quand ils sont frottés avec une peau, la main, la laine ou la soie, et positifs quand on les frotte avec le caoutchouc vulcanisé et surtout le coton-poudre.

Si l'on frotte du papier ordinaire, fabriqué à la machine, avec du papier dur d'emballage, celui-ci devient négatif, contrairement à la loi énoncée par Coulomb.

Le papier à la main, de fabrication récente, devient toujours positif par le frottement avec n'importe quel autre papier. Il en est de même du papier parcheminé.

Le *papier pyroxyle* est électrisé négativement non-seulement par la main et la soie, mais aussi par le caoutchouc vulcanisé; seul, le coton-poudre lui donne de l'électricité positive.

Soie. — Une friction légère rend la soie blanche positive et la soie brune négative.

Métaux. — Le laiton se distingue du fer par une grande tendance à devenir négatif; seul, le coton-poudre, le collodion et le papier pyroxyle, le rendent parfois positif; il convient que le laiton ait été passé au papier d'émeri humide, ou encore soumis à la flamme d'une lampe à alcool. Le coton-poudre rend positifs presque tous les corps (le sulfure de cuivre excepté) avec lesquels on le frotte.

Volpicelli avait, dès 1857, montré que la cire d'Espagne et quelques autres résines s'électrisent positivement par un frottement léger, et négativement par frottement énergique. Au lieu de cire ou de résine, on peut employer du papier ordinaire; les phénomènes sont encore les mêmes.

En frottant très doucement un disque de cuivre ou de zinc contre une plaque de cire d'Espagne, on peut charger la cire d'électricité positive; en frottant plus fort, elle devient négative; en recommençant à frotter doucement, elle redevient positive, et présente ainsi les propriétés que Volpicelli a désignées sous le nom de *polarité alternative indéfinie*.

Changement de signe d'électricité dans la gutta-percha (Riess, 1854). — On observe que la gutta-percha, dont la couleur primitive est brune, présente, au bout de quelques mois, des places d'une teinte bleuâtre. La gutta-percha non altérée prend l'électricité négative lorsqu'elle est frottée par la plupart des autres corps; or, chose étrange, la gutta-percha altérée par l'action du temps prend l'électricité positive par le frot-

tement. Le mica, le diamant et la fourrure sont les seuls corps qui puissent encore l'électriser négativement.

L'électricité développée par le frottement et par la pression a pour cause, suivant Hoorweg (1880), le contact des substances hétérogènes. Le frottement lui-même ne fait que rendre le contact plus intime ; il multiplie les points de contact, élève la température des deux corps d'une manière inégale, circonstances qui, toutes, concourent à rendre l'effet plus grand.

D'après Hoorweg, les gaz paraissent avoir peu d'influence sur le développement de l'électricité. L'électricité développée par le frottement et par la pression aurait la même origine thermique que celle des piles galvaniques.

Dégagement d'électricité par le frottement des corps solides conducteurs (Becquerel, 1828).

(*a*) *L'un des métaux est en limaille, l'autre en forme de lame.*

1° La limaille d'un métal, en tombant sur une lame de ce métal, prend un excès d'électricité négative, et la lame un excès d'électricité contraire.

2° L'effet est d'autant plus marqué que la limaille est plus fine (pourvu qu'elle n'adhère pas à la surface de la lame) et le choc plus rapide.

La limaille de cuivre est négative avec les métaux suivants :

Zinc	Fer
Plomb	Bismuth
Etain	

La limaille de cuivre ne donne aucun signe d'électricité avec :

Platine	Argent
Or	

La limaille de zinc est positive par rapport au :

Platine	Persulfure de fer
Or	Cuivre
Argent	Etain
Plombagine	

La limaille de zinc est négative par rapport au :

Zinc	Antimoine
Bismuth	Fer

Avec le peroxyde de manganèse la limaille de zinc ne donne aucun signe d'électricité.

Les oxydes métalliques, ainsi que leurs sulfures, sont négatifs par rapport à leurs métaux respectifs.

(*b*) *Les deux métaux sont en masse.*

Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel chaque substance est négative par rapport à celles qui la suivent, et positive par rapport à celles qui la précèdent :

Bismuth —	Argent
Palladium	Iridium
Platine	Zinc
Plomb	Fer
Etain	Cadmium
Nickel	Arsenic
Cobalt	Antimoine
Cuivre	Anthracite
Or	Peroxyde de manganèse +

L'ordre des métaux est le même que celui de leur pouvoir thermo-électrique, bien que l'élévation de la température qui puisse résulter du frottement ne soit point la cause de l'électricité dégagée. En effet, si l'on frappe fortement l'une contre l'autre une lame de bis-

muth et une lame d'antimoine, en évitant tout frottement latéral, on n'obtient pas de courant.

Il en est de même si l'on presse fortement les deux lames l'une contre l'autre.

Les divers métaux frottés deux à deux s'échauffent inégalement, et c'est celui qui s'échauffe le plus qui s'électrise négativement.

Dégagement d'électricité par le frottement du sélénium contre le platine. — Par le frottement du sélénium contre une lame de platine on obtient un courant capable de produire une déviation de l'électromètre de Lippmann égale à celle que produirait un élément Daniell. Le courant produit par le frottement du sélénium est dirigé à travers l'électromètre, du sélénium non frotté au sélénium frotté. Le courant thermo-électrique, obtenu en chauffant le contact sélénium-platine, va du sélénium chaud au sélénium froid dans le circuit extérieur ; par conséquent, le dégagement d'électricité que l'on observe ne peut être attribué à la chaleur qui accompagne le frottement. Le choc et même la pression produisent le même effet que le frottement, quoique d'une manière moins marquée (R. Blondlot 1880).

Il est à noter que les courants que Becquerel (1828) a obtenus en frottant l'une contre l'autre deux plaques métalliques sont toujours de même sens que ceux qu'on produirait en chauffant la surface de frottement.

Dégagement d'électricité par le frottement des courroies (Joulin, 1872). — Le frottement des courroies sur les poulies dans les machines à vapeur produit dans certaines conditions un dégagement assez fort d'électricité. On a construit sur cette observation

une nouvelle machine électrique avec un métal et du cuir, exerçant un frottement et une pression l'un sur l'autre, et dont l'intensité est très remarquable.

Dégagement d'électricité par le frottement des couples thermo-électriques. — Ermann a trouvé, en combinant différents groupes de métaux, de manière à en faire des couples thermo-électriques, qu'un frottement exercé à leur point de contact produit le même effet qu'une addition de chaleur appliquée au même point, c'est-à-dire détermine un courant si la température du point de contact est la même que celle du milieu ambiant et augmente l'intensité du courant déjà existant si cette température est plus élevée.

Ermann appelle cet effet *Tribo-électrique.*

Dégagement d'électricité par la pression. Certaines substances minérales jouissent de la propriété de devenir électriques par la simple pression entre les doigts.

Haüy (1816) plaçait les corps qu'il voulait éprouver dans l'état électrique sur un marbre, la face frottée en dessous ; il les prenait de temps en temps avec les doigts ou avec une pince, et les présentait à l'aiguille de son appareil.

Voici les résultats des expériences.

Une *topaze* taillée, de la variété limpide du Brésil, agissait encore au bout de trente-deux heures ; dans le *corindon hyalin*, l'*émeraude*, le *spinelle*, et d'autres pierres que l'on taille comme objets d'ornements, la durée de l'état électrique surpassait, en général, cinq ou six heures. Dans le *diamant* et le *cristal de roche*, l'état électrique avait cessé après quinze ou vingt m

Les verres colorés ne possèdent aussi que très faiblement le pouvoir de conserver l'état électrique.

La pression d'un disque métallique contre un morceau de taffetas enduit d'une couche de résine élastique développe de l'électricité. Le disque se charge d'électricité négative. Si, tout en pressant le disque, on le frotte, alors il prend l'électricité positive (Libes).

Le quartz est doué également de la piezo-électricité; les trois axes binaires horizontaux sont les directions suivant lesquelles les dégagements électriques sont maxima. Si l'on comprime un cristal suivant l'un de ses axes horizontaux, le côté sur lequel se trouvent les faces hémièdres se charge positivement par pression et négativement par traction. Le sens du dégagement d'électricité est indépendant du sens du pouvoir rotatoire. La quantité d'électricité dégagée par le quartz, pour une pression de 1 kg., exercée suivant un axe binaire, est égale à 0,068 unités C. G. S. électrostatiques; elle est capable de porter une sphère de 16,8 c. au potentiel d'un élément Daniell.

Pile à pression de Zazareff. — Dans cette pile, la production de l'électricité est due au passage d'une solution de glycérine, sous l'action d'une pression plus ou moins grande, au travers d'un mélange de coke et d'anthracite.

Dégagement d'électricité produit par les vibrations. — En faisant vibrer un fil formé de deux bouts consécutifs, l'un de laiton, l'autre de fer, on obtient, suivant Sullivan, un faible courant qui cesse avec la vibration.

Avec un barreau d'antimoine soudé à un barreau de

bismuth, l'effet est bien plus prononcé ; il suffit, pour mettre la barre en vibration, de la frapper avec un morceau de fer.

On obtient également un courant, en faisant vibrer une barre de fer, dont une portion est d'un fer dur et cristallisé, l'autre d'un fer doux et fibreux.

Si l'on met en contact un diapason ordinaire, ou un corps quelconque émettant des vibrations sonores, avec un fil thermo-électrique relié à un galvanomètre très sensible, l'aiguille sera déviée (Dolbear, 1874).

Polarité électrostatique par les vibrations (Volpicelli). — Lorsqu'on fait glisser des bâtons de verre, gomme laque, soufre, dans un ou plusieurs anneaux de métal isolés ou non, on trouve que ces bâtons présentent à leurs extrémités des électricités contraires, séparées par une ligne neutre. L'extrémité qui marchait en avant pendant le glissement, est positive avec le verre, et négative avec les résines ou le soufre.

Courants électriques obtenus par la flexion des métaux (P. Volpicelli, 1872). — La moindre flexion produite dans une longueur métallique donne lieu à un courant électrique, quand cette longueur fait partie d'un circuit conducteur fermé.

Les courants électriques de flexion s'obtiennent avec tous les métaux, même avec ceux tout à fait dépourvus d'élasticité, tels que le plomb, par exemple.

Parmi les métaux étudiés, c'est le cuivre qui donne le courant le plus intense.

Si l'on opère la flexion en écartant l'un de l'autre les deux bouts de la longueur métallique, on obtient un courant dirigé en sens contraire de celui que l'on obtie

en rapprochant les deux mêmes bouts. Ces courants, de direction opposée, sont égaux en intensité; Volpicelli appelle *courant d'ouverture* le premier, et *courant de fermeture* le second.

Les longueurs métalliques égales entre elles, superposées les unes aux autres, engendrent un courant de flexion moins intense que celui qui est produit par une seule longueur.

A circonstances égales, en augmentant le nombre des plis dans une longueur métallique, on diminue l'intensité du courant de flexion, de sorte que son intensité devient un maximum quand il n'y a pas de plis.

Une longueur formée de différents métaux soudés entre eux produit, toutes choses égales d'ailleurs, un courant de flexion moins intense que celui qui est produit par une même longueur formée avec un seul métal.

Remarque. — En réunissant entre eux les rhéophores d'un galvanomètre, si courts qu'ils soient, puis en leur faisant subir la moindre flexion, on obtiendra une déviation sensible de l'aiguille. Il en résulte que, dans les expériences faites avec cet instrument, les rhéophores ne doivent être soumis à aucune flexion.

Dégagement d'électricité produit par le clivage. — Lorsqu'on clive un corps mauvais conducteur de l'électricité, le mica, par exemple, on trouve que chacune des faces séparées possède un excès d'électricité contraire, dont l'intensité est d'autant plus grande que la séparation a été plus rapide.

Lorsqu'on clive un cristal conducteur de l'électricité, par exemple la galène, les pyrites, etc., on n'observe aucun signe d'électricité.

Dégagement d'électricité produit par la destruction de l'attraction moléculaire entre deux substances hétérogènes. — Si l'on verse dans un verre conique préalablement chauffé du soufre en fusion, et que l'on plonge dedans, avant qu'il soit refroidi, un tube de verre, pour retirer le soufre du récipient de verre, on trouve, après la solidification, que, lorsqu'on enlève le cône de soufre, le verre possède un excès d'électricité négative, et le soufre un excès d'électricité contraire. Le chlorure mercureux, sublimé et condensé dans le col d'un matras de verre, s'électrise aussi quand on l'en sépare mécaniquement (Wilke).

Dégagement d'électricité par le frottement d'un solide et d'un liquide. — Par l'action du mouvement tous les corps inoxydables prennent l'électricité négative, qu'ils soient en contact de l'eau distillée ou d'autres liquides plus conducteurs. En mêlant à l'eau du charbon en poudre, la lame en mouvement prend l'électricité positive (E. Becquerel).

(Voir : **Piles à mouvement,** page 96).

Dégagement d'électricité produit par le frottement de certains corps mauvais conducteurs contre le mercure. — On peut, suivant Becquerel, développer de l'électricité par le frottement contre le mercure en plongeant les corps bien secs, brusquement ou lentement, ou bien en les enfonçant dans le mercure, et les y laissant plus ou moins de temps. Le dégagement d'électricité a lieu entre certaines limites de température qui varient pour chaque corps. Ainsi :

Le succin commence à devenir électrique	à	partir	de	11°
La cire d'Espagne	—	—	—	15°
Le verre	—	—	—	20°

la température du mercure étant la même que celle des corps plongés. Une température élevée, comme une température basse, empêche les corps de s'électriser par le frottement contre le mercure et les corps plongés; ceux-ci deviennent électriques. Cependant, il y a des exceptions; ainsi, le verre chauffé à 100° n'est pas électrique quand on le plonge dans du mercure à 15°; il en est encore de même en opérant d'une manière inverse.

Le papier, la laine, le coton, etc., sont très électriques depuis 10° jusqu'à 80°, même à égalité de température avec le mercure.

Buff (1860) a trouvé que le papier à écrire, blanc et lisse, devient négatif par le frottement avec le zinc et le cuivre, et rend la surface du métal positive. Avec le platine, il devient positif et le platine se charge de l'électricité négative.

Dégagement d'électricité produit par le mouvement des liquides au travers des espaces capillaires (Quincke, 1859). — Dès que l'écoulement commence, un courant électrique prend naissance, dont la direction est la même que celle de l'eau qui traverse la partie poreuse, et qui cesse quand le niveau du liquide est rétabli. Cependant, au moment où l'eau cesse de passer, il se produit un courant instantané, de sens contraire, dû à la polarisation des électrodes. Les effets sont les mêmes en substituant à l'argile cuite la soie, la toile, l'ivoire, etc.

En ajoutant à l'eau une petite quantité d'acide ou d'alcali, ou d'une dissolution saline, le courant diminue et finit presque par disparaître. L'addition d'alcool ou de

savon augmente au contraire l'intensité. La direction du courant est indépendante de la nature du liquide employé.

La quantité d'eau transportée et l'intensité du courant sont proportionnelles à la pression qui produit l'écoulement de l'eau.

L'épaisseur ni la section de la paroi poreuse n'influent sur la grandeur de la f. é-m.

Avec l'eau distillée la f. é-m. est d'environ 0,3 volt pour une pression d'une atmosphère.

Quincke a trouvé qu'il était avantageux de remplacer la terre poreuse par un diaphragme de fleur de soufre. Dans ces conditions, l'on peut constater la production d'un courant électrique, même en n'employant que de faibles pressions.

Le tableau suivant renferme les valeurs trouvées pour les forces électromotrices, celle de l'élément Daniell étant 100.

Substances	Forces électromotrices
Soufre	977
Sable quartzeux	620
Gomme laque	330
Soie	115
Elément Daniell	100
Terre cuite	36
Asbeste	22
Porcelaine	20
Ivoire	3
Membrane animale	1,5

Les forces électromotrices que l'on obtient avec le soufre et le sable sont, comme on le voit, très considérables, et le peu d'intensité des courants que l'on observe provient de la grande résistance de l'eau distillée.

Dégagement d'électricité produit par l'écoulement des liquides sous hautes pressions dans les tubes capillaires (Krouchkoll, 1885). — Quand on chasse un liquide conducteur à travers un tube métallique capillaire, sous une pression inférieure à 15 atm., on ne constate aucun dégagement d'électricité. Mais, si l'on élève la pression, le dégagement d'électricité commence à devenir sensible.

Avec le platine, on a trouvé une f. é-m. de 0 volt à 0,06 volt pour des pressions variant de 0 à 200 atm.

Avec le cuivre, on a trouvé une f. é-m. de 0 volt à 0,063 volt pour des pressions comprises entre 0 et 250 atm.

La f. é-m. qui se produit dans ces conditions, entre le tube et la lame, est analogue à la f. é-m. de polarisation; elle ne se produit pas lorsqu'on chasse à travers le tube une dissolution d'un sel du métal qui forme ce tube. Ainsi, une dissolution de sulfate de cuivre ne produit aucun effet sur le tube de cuivre, quelle que soit la pression sous laquelle le liquide s'écoule. De même avec une dissolution de sulfate de zinc à travers un tube de zinc.

Dégagement d'électricité dans la filtration du mercure (J. Dechant, 1884). — Lorsqu'on filtre du mercure au moyen de l'appareil de Pfaundler (1), on remarque que le mercure, en passant à travers les pores de la peau de chamois, s'électrise positivement.

(1) Cet appareil se compose d'un tube en fer de 45 cm. de longueur, solidaire, à sa partie supérieure, d'un entonnoir en verre et portant à son extrémité inférieure une peau de chamois, maintenue par un collier fileté et servant de paroi filtrante.

En faisant usage de diverses peaux de porosité plus ou moins grande, Dechant a reconnu que les quantités d'électricité développées augmentaient en même temps que la finesse des pores de la peau.

Production d'électricité basée sur la capillarité. — L'appareil, imaginé par Debrun (1889), est basé sur le principe suivant, découvert par Lippmann (1) :

Si, par des moyens mécaniques, on déforme une surface de mercure, il se produit un dégagement électrique qui tend à arrêter le mouvement du mercure.

Dans un tube capillaire conique on fait couler du mercure goutte à goutte, de manière qu'il se forme un chapelet capillaire; de l'eau acidulée est interposée entre chaque globule. La masse de mercure qui forme le premier globule est en communication avec un fil de platine qui en prend la polarité; il en est de même de la masse de mercure qui occupe la partie inférieure du tube. Le tube qui a servi à construire l'appareil a un diamètre de 2,5mm. à sa partie supérieure et de 1 mm. à sa partie inférieure. Ce tube doit avoir une longueur de 30 cm. et contenir pas moins de 20 bulles de mercure et pas plus de 35. Sa f. é-m. est égale à 1,4 volt. Il ne faut pas cependant se figurer qu'un semblable appareil produise beaucoup de travail. En effet, il ne peut dépenser que 2 kg. de mercure et ne les fait tomber que de 25 cm.

Dégagement d'électricité produit par les jets

(1) Quincke (1874) réclame pour lui-même la découverte de la variation apportée par l'électrolyse à la constante de capillarité au contact du mercure et de l'eau découverte que Lippmann n'aurait fait qu'étendre au cas de l'eau acidulée.

d'eau. — Elster a observé que, si un jet d'eau se trouve dirigé contre un corps non conducteur, le frottement qui en résulte peut développer une f. é-m. comme celle qui est produite par l'écoulement de l'eau ou d'autres liquides à travers des tubes capillaires.

D'après Edlund, le frottement de deux jets d'eau engendre également un courant électrique.

Dégagement d'électricité par le frottement de la vapeur d'eau. — W. Patterson (1840) observa que, lorsqu'il approchait doucement le doigt du levier de la soupape, pendant que l'autre main recevait le jet de vapeur, il en sortait une étincelle. Cet effet se reproduisait quelque fût le point de la chaudière qu'on touchât du doigt, si en même temps on recevait le jet de vapeur sur une autre partie du corps.

La machine d'Armstrong (1841), qui est basée sur ce principe, se compose d'une chaudière à vapeur isolée, munie d'une boîte remplie d'étoupe imbibée d'eau froide, sur laquelle sont fixés des cylindres de buis d'où s'échappe la vapeur. On recueille l'électricité produite en présentant au jet de vapeur un peigne métallique supporté par une colonne de verre.

On opère généralement sous une pression de 8 à 10 atmosphères. L'électricité est produite par le frottement des gouttelettes d'eau. La vapeur sèche ne dégage pas d'électricité. Il n'y a production d'électricité qu'autant que l'eau est pure; la présence d'une petite quantité de sel ou d'acide entrave cette production. La vapeur se charge d'électricité positive, tandis que la chaudière s'électrise négativement. Par l'addition d'essence de térébenthine les effets électriques sont inverses, c'est-à-dire que la vapeur est négative.

Aimant-vapeur de D. Tommasi (1875). — On fait passer de la vapeur d'eau dans un tube en cuivre sans soudure, enroulé en spirale autour d'une barre de fer. On place à l'une des extrémités de cette barre métallique une aiguille d'acier non aimantée, disposée en croix par rapport à la barre. On voit alors l'aiguille se déplacer de sa position primitive, tourner sur son pivot et se diriger vers l'axe même de la barre de fer. Celle-ci est donc, par le passage de la vapeur d'eau, convertie en aimant. Ainsi, la vapeur d'eau, passant violemment dans un tube étroit, agit sur le fer exactement de la même manière que le ferait un courant voltaïque.

La vapeur employée était à la pression de 4 à 5 atmosphères.

L'effet produit était instantané. L'aiguille qui avait été ainsi soumise à l'influence de la barre de fer restait aimantée et ne pouvait plus servir pour d'autres expériences. Enfin, pour achever la démonstration et prouver qu'il y avait bien production de magnétisme dans les circonstances de l'expérience, on plaça devant l'*aimant-vapeur* une aiguille de cuivre sur laquelle, comme on sait, le magnétisme n'a aucune action, et, en effet, cette aiguille demeura dans la position où on l'avait placée. On ne pouvait donc objecter contre l'expérience que le mouvement de l'aiguille d'acier était provoqué seulement par des courants d'air fortuits. Le tube en cuivre était sans soudure, de sorte qu'il n'y avait pas lieu de supposer la formation d'un couple thermo-électrique. C'était donc bien la vapeur qui, en agissant par son frottement sur les parois du tu magnétisait le fer.

Que se passait-il dans cette expérience ?

La vapeur d'eau, chauffée à 144°, donnait-elle naissance à de l'électricité statique comme dans la machine d'Armstrong, et celle-ci se changeait-elle en électricité dynamique ? ou bien, cette dernière apparaissait-elle toute seule ou en même temps que la première pendant tout le temps de l'expérience ?

C'est là un point à examiner ultérieurement ; mais ce qui est certain, c'est que le tube de cuivre enroulé en spirale agit sur la barre de fer, placée dans l'intérieur de ses spires, comme un solénoïde ordinaire, et y développe un magnétisme tellement puissant qu'il peut parfois occasionner l'aimantation de la chaudière de la machine à vapeur.

Dégagement d'électricité par le frottement de l'acide carbonique. — Lorsqu'on se sert du nouvel appareil en ébonite pour obtenir l'acide carbonique neigeux (expérience de Cailletet), on remarque, d'après Ducretet, que les parcelles d'acide carbonique, en frottant énergiquement contre les parois d'ébonite, dégagent une quantité d'électricité suffisante pour produire un jet continu d'étincelles d'une longueur de plus de 1 cm., qui jaillissent entre la garniture métallique du tube et l'ajutage fixé sur le récipient contenant l'acide carbonique.

Dégagement d'électricité par le frottement de l'air. — Un courant d'air humide, et sous une certaine pression, dégage de l'électricité par son frottement contre les parois d'un tube ; mais, si l'air est sec, il y a absence d'effets. En mêlant à l'air des poudres sèches, il y a aussi dégagement d'électricité, dont l'espèce dépend de la nat[illegible] es (Faraday).

En laissant échapper l'air contenu dans un récipient où il avait été comprimé, le récipient s'électrise négativement; cependant, dans certains cas, il peut prendre aussi l'électricité positive. Avec de l'air parfaitement sec, il n'y a pas production d'électricité (Armstrong).

Courant engendré par le mouvement d'un métal dans un liquide (Krouchkoll, 1883). — *Le courant produit par l'immersion est de sens contraire à celui que produit le mouvement; le courant d'émersion est de même sens que le courant de mouvement.*

Ainsi, lorsqu'on plonge un fil de platine bien dépolarisé dans de l'eau acidulée, le fil s'électrise positivement au moment de l'immersion; il devient négatif pendant son mouvement dans le liquide, et devient encore négatif au moment où on le retire de ce liquide.

Le même fil de platine s'électrise négativement au moment où on le plonge dans l'eau contenant en dissolution du chlorure de sodium ($\frac{1}{50}$), il devient positif pendant son mouvement dans le liquide, et il devient encore positif au moment où il sort de ce liquide. Les mêmes effets s'obtiennent avec de l'or pur.

Un fil d'argent fraîchement amalgamé donne, dans l'eau acidulée, les mêmes effets, quant à leur sens, que le platine et l'or, seulement les effets sont plus intenses.

Dans l'eau salée, l'argent amalgamé se comporte comme dans l'eau acidulée, contrairement à ce qui se passe avec le platine et l'or.

On peut, dans ces expériences, remplacer l'air par un isolant liquide, par de la benzine, par exemple, et, au lieu de passer de l'air dans l'eau acidulée ou salée, pas

la benzine dans celle-ci. On obtient alors les mêmes effets.

La f. é-m. produite par le mouvement est analogue à la f. é-m. de polarisation : elle se détruit immédiatement dans les solutions des sels des métaux avec lesquels on opère. Ainsi, le zinc électrolytique ne donne pas de courant de mouvement dans une solution un peu concentrée de sulfate de zinc; dans une solution étendue du même sel, les effets sont très faibles et la dépolarisation se produit dès qu'on laisse le métal au repos; de même pour le platine dans du chlorure de platine, pour le cuivre dans un sel de cuivre, pour l'argent dans l'azotate d'argent.

(Voir : **Pile à mouvement de Becquerel**, page 96, **et de Maîche**, page 97).

Courants électriques produits par l'immersion successive de deux électrodes de mercure dans un liquide. — Quincke (1874) est arrivé aux résultats suivants.

1° Lorsqu'on plonge successivement dans un liquide indifférent, conducteur de l'électricité (eau, alcool, glycérine, dissolutions salines, acide chlorhydrique, etc.), deux électrodes de mercure reliées par le fil d'un galvanomètre, on observe un courant électrique qui va de l'électrode fraîchement humectée à celle qui est mouillée depuis plus longtemps.

2° L'intensité de ce courant électrique décroît à mesure que la résistance de la colonne liquide qui sépare les deux électrodes augmente.

3° La f. é-m. développée varie suivant la nature et la concentration des différents liquides; elle diminue

lorsque la concentration de la dissolution saline augmente, et peut atteindre jusqu'à 0,06 de la f. é-m. d'un élément Daniell.

4° Cette f. é-m. est d'autant plus grande que le contact s'établit plus vite entre le liquide et l'électrode plongée en dernier lieu ; elle tend ainsi vers un maximum qui s'atteint très vite avec des liquides visqueux comme la glycérine.

5° La f. é-m. produite ne dépend absolument pas de la grandeur de la constante de capillarité de la surface de contact entre le mercure et le liquide environnant.

6° L'origine de ces courants électriques se trouve probablement dans une modification de l'état moléculaire (concentration) que subit peu à peu le liquide dans la couche qui est en contact avec le mercure.

7° Par l'immersion successive de deux électrodes d'un métal solide dans l'eau ou d'autres liquides, il se produit aussi un courant électrique comme avec le mercure et pour le même motif.

8° Les courants produits par l'immersion successive de deux électrodes de mercure dans l'acide sulfurique, dans l'acide azotique, etc., sont dus surtout aux corps développés par l'action chimique produite sur le mercure ; ce sont donc des phénomènes secondaires ou des courants de polarisation.

Dégagement d'électricité par le contact de deux métaux. — Sur un cylindre de zinc repose un entonnoir en cuivre dont l'extrémité se trouve à peu près au milieu de la hauteur du cylindre. On verse dans l'entonnoir de la limaille de cuivre qui traverse, sans le

toucher, le cylindre de zinc, et tombe sur un bassin isolé disposé pour recevoir la charge électrique.

Au contact du cuivre et du zinc, il se produit une différence de potentiel, celui du zinc étant positif et celui du cuivre négatif ou du moins inférieur à celui du zinc (Thomson) (Voir : *F. é-m. due au contact des métaux*, page 352).

Electricité dégagée entre des surfaces de mercure et mouvements produits dans le mercure par la désoxydation de ce métal. — En 1809, Ermann découvre qu'un globule de mercure en contact, dans un tube de petit diamètre, avec un liquide électrolytique, se déplace quand un courant électrique traverse l'appareil.

Lippmann attribue l'électricité dégagée par une surface de mercure en contact avec l'eau acidulée à un changement dans la constante capillaire.

Suivant R. Sabine, l'électricité dont il s'agit peut être expliquée par différents états d'oxydation de la surface montante et de la surface descendante.

Ainsi, l'électricité dégagée entre des surfaces de mercure pur (qui ne sont pas soumises à l'action de l'hydrogène) est due à des états différents d'oxydation.

Les mouvements observés dans les électrodes de mercure sous l'eau (ou sous l'acide sulfurique étendu) sont attribuables aux déplacements de la surface correspondant à des volumes atomiques différents du métal et de son oxydule (ou de l'oxydule et du sulfate).

L'aspiration exercée par une colonne de mercure dans un tube est due à la circulation rapide causée par ce déplacement.

Les mouvements ne tirent par leur origine du changement de la constante capillaire ou de l'adhérence.

Enfin, l'attraction capillaire n'est pas un phénomène électrique.

Sur la cause de production de l'électricité dans le contact des métaux hétérogènes. — Selon Exner (1880) la cause qui développe l'électricité réside, non pas dans le contact même, mais dans les influences chimiques exercées sur les métaux par le milieu environnant.

Se basant sur des considérations théoriques, il arrive à cette conclusion que, si l'on représente par A l'équivalent calorifique de 1 Daniell, par B la chaleur d'oxydation du zinc, par exemple (rapportée à son poids atomique), la différence de potentiel entre le zinc et un métal inoxydable (le platine), dans l'air, serait égale à $\frac{B}{2A}$.

Si le métal relié avec le zinc était lui-même oxydé par l'air, la différence de potentiel entre les deux métaux serait toujours mesurée par la moitié de la différence de leurs chaleurs de combustion.

Voici les résultats auxquels il est arrivé.

Valeurs des forces électromotrices des métaux. Daniell = 1.

	Force électromotrice développée par le contact de deux métaux déterminée par expérience	Force électromotrice calculée d'après la formule $\frac{B}{2A}$
Zn - Pt	0,881	0,879
Cu - Pt	0,367	0,383
Fe - Pt	0,704	0,701
Ag - Pt	0,083	0,062

Forces électromotrices développées au contact des métaux et des liquides inactifs (Gaugain, (1872). — 1° Une lame de platine sèche que l'on plonge dans l'eau distillée est négative par rapport à une seconde lame déjà imbibée d'eau.

2° Une lame sèche et écrouie par le frottement est négative par rapport à une autre lame sèche, mais recuite ; et cette seconde proportion peut être considérée comme une conséquence de la première, lorsqu'on admet, ce qui paraît démontré par l'observation directe, qu'une lame écrouie se mouille plus difficilement qu'une lame recuite.

Dégagement d'électricité au contact des gaz et des corps incandescents (J. Elster et H. Geitel, 1883). — Lorsqu'on fait passer de l'air ou un autre gaz sur du platine incandescent, le gaz se charge d'électricité positive, laissant la négative au platine.

Le courant qui en résulte peut atteindre 0,95 volt.

Le courant est d'autant plus fort que l'incandescence est plus vive; au-dessous du rouge, on n'a rien.

Si l'on remplace l'air sec par de l'air humide, de l'acide carbonique, de l'oxygène ou du gaz d'éclairage, le signe de l'électricité dégagée ne change pas; et même la différence de potentiel demeure constante et indépendante de la nature du gaz employé.

La nature de l'électrode froide n'intervient pas davantage. Seulement, si au lieu d'un métal sec on emploie une lame de métal mouillé, la différence de potentiel qui a lieu entre le métal et le liquide vient s'ajouter à celle que l'on veut étudier, et augmenter ou diminuer la déviation de l'électromètre.

Si le métal employé est oxydable, la f. é-m. métal-oxyde intervient également. Dans le cas où le gaz employé est du gaz d'éclairage, il se produit peu à peu sur la sphère incandescente un dépôt uniforme de charbon qui diminue peu à peu la déviation observée. L'électromètre dévie d'autant plus rapidement que le courant d'air ou de gaz chaud est plus rapide. Suivant Elster et Geitel le gaz s'électrise au contact du métal incandescent comme le plateau d'une machine s'électrise au contact des frotteurs, et l'électrode froide joue le rôle de peigne.

II. — CHANGEMENT D'ÉTAT DES CORPS

L'évaporation d'un liquide produit-elle de l'électricité ? — S. H. Freemann (1882) a fait évaporer différents liquides : eau distillée, alcool, éther, dissolution de sel marin, de sulfate de cuivre, etc., dans des vases métalliques. Bien que l'on pût apprécier une différence de potentiel égale au $\frac{1}{400}$ de l'élément Daniell on ne trouva jamais de production d'électricité attribuable à l'évaporation.

L. J. Blake (1883) est arrivé à la même conclusion.

Lorsqu'une surface d'eau est électrisée, la vapeur qu'elle émet est-elle chargée de de la même électricité ? — Pour répondre à cette question, Blake a électrisé fortement l'eau contenue dans une capsule de porcelaine en employant à cet effet, soit une pile de 480 éléments zinc-cuivre dont un pôle plonge dans l'eau, tandis que l'autre communique avec la terre, soit avec l'un des conducteurs d'une machine électrique.

Dans ces conditions, on n'a pu observer aucun signe d'électricité ni quand l'eau était froide, ni quand elle avait été préalablement portée à 100°.

Les solutions salines et le mercure donnent le même résultat négatif que l'eau pure.

La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité ? — Volta (1799) observa, au moyen de son électroscope, que la condensation de la vapeur d'eau, portée à la température de 80° ou 88°, dégageait une faible trace d'électricité.

Saussure et Reich (1846), en condensant la vapeur d'eau, en évitant tout frottement, ne purent constater aucun dégagement d'électricité.

Palmieri (1862), en faisant condenser au-dessus d'un vase de platine de la vapeur d'eau portée à une haute température, put cependant constater à l'électroscope condensateur de l'électricité positive de faible tension.

Kalischer (1883) reprit les mêmes recherches avec des instruments plus modernes et plus sensibles, et, même dans des conditions bien plus favorables, il ne put observer aucun dégagement d'électricité. Cependant, Kalischer remarqua que pendant toute la durée de l'expérience l'aiguille de l'électromètre Thomson, au lieu de rester au zéro, allait et venait irrégulièrement.

Dans ces derniers temps (1883), Palmieri a repris l'étude de cette question et il est arrivé à des résultats identiques à ceux qu'il avait obtenus en 1862.

F. Magrini a répété dernièrement (1886) les expériences de Palmieri, et il est arrivé à cette conclusion : que l'électricité positive observée par ce savant était probablement de l'électricité de frottement et qu'il n'y a

pas dégagement sensible d'électricité par le fait de la condensation de la vapeur d'eau.

Dégagement d'électricité pendant la congélation de l'eau. — Grotthus (1825) a reconnu que si l'on fait congeler de l'eau très rapidement dans une bouteille de Leyde, dont l'armure extérieure ne soit pas isolée, il en résulte une faible charge électrique : l'intérieur de la bouteille est positif et l'extérieur négatif. En faisant fondre rapidement la glace, on observe des effets inverses : l'armure extérieure de la bouteille est alors électrisée positivement et l'intérieure négativement.

Dégagement de l'électricité par l'occlusion de l'hydrogène. — Kendall (1884) a construit un couple voltaïque en prenant un tube de platine formant électrode, fermé à une extrémité, et relié à un tube de verre qui envoie de l'hydrogène dans l'intérieur du tube de platine. Ce dernier est maintenu au centre d'un creuset ordinaire en platine, qui constitue l'autre électrode de l'élément. Dans le creuset on fait fondre diverses substances à la chaleur rouge.

Voici les résultats obtenus.

Nom de la substance fondue	Force électromotrice
Borate de calcium	0,34 volt
Porcelaine de Berlin	0,65

On constate également un courant, mais plus faible, avec l'acide phosphorique et les chlorures de potassium, de sodium, de lithium, de magnésium, de calcium, de baryum et de strontium. En opérant avec la plupart des sels oxydants fondus à la chaleur rouge, on ne constate aucun courant.

La quantité d'électricité produite, variable suivant les substances employées, est proportionnelle à la surface échauffée et croît avec le degré de température.

Un couple formé par une tige de métal, platine ou fer par exemple, recouverte de verre fondu sur lequel s'applique une lame de platine, étant chauffé dans une flamme, on observe un courant. Ce courant est dû à l'extraction de l'hydrogène occlus du fil métallique intérieur par l'action d'une flamme oxydante sur la feuille extérieure de platine. Un courant inverse se produit également ensuite en soumettant la feuille de platine à une flamme réductrice, l'hydrogène étant de nouveau occlus par le métal intérieur.

Dégagement d'électricité produit par la décomposition des molécules d'eau de combinaison. — D'après Pouillet (1827), quand l'eau renferme de la strontiane ou d'autres bases, la capsule de platine contenant la solution se charge d'un excès d'électricité positive, et la vapeur prend l'électricité négative. En opérant avec de l'eau renfermant de l'ammoniaque, le vase est négatif, et l'eau qui s'est vaporisée avec l'ammoniaque est positive. Si l'eau tient en dissolution $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique et même moins, le vase est négatif. Avec des dissolutions salines, il y a également production d'électricité; l'appareil est toujours négatif, que ces sels soient à l'état neutre, à l'état basique ou à l'état acide. La vapeur d'eau est constamment positive.

Il est à observer que, par la seule évaporation de l'eau distillée, on n'obtient aucun signe d'électricité.

Si l'on opère avec l'azotate d'ammonium, il y a fusion aqueuse, évaporation sans production d'électricité, puis

décrépitation et dégagement d'électricité au moment où l'eau se sépare (Peltier).

Il en est de même du chlorure de sodium; celui-ci décrépite, et l'eau interposée emporte avec elle l'électricité positive.

INFLUENCE DE LA SUBSTANCE DISSOUTE SUR LE SIGNE DE L'ÉLECTRICITÉ DÉGAGÉE

(GAUGAIN, 1854.)

Désignation des substances dissoutes.	Charge transmise par le creuset de platine à l'électroscope.
Potasse	Vitrée assez forte.
Soude	— —
Baryte	— —
Strontiane	— —
Chaux	— très faible.
Ammoniaque	Résineuse très faible.
Acide sulfurique concentré	Nulle.
— — étendu	Résineuse très faible.
Acide acétique concentré ou étendu	Nulle.
Acide azotique concentré	—
— — étendu	Résineuse très faible.
Acide chlorhydrique concentré ou étendu.	— faible.
Acide borique	— très forte.
Acide phosphorique	— —
Chlorure de sodium	— —
— de baryum	— —
Sulfate de potassium	Vitrée faible.
— de sodium	Résineuse faible.
— de magnésium	— très faible.
Phosphate de sodium	— forte.
Borate de sodium	— très faible.
Azotate de potassium	— faible.
— de sodium	— forte.
— de baryum	— —
— de strontium	— —
Carbonate de potassium	Vitrée très forte.
Chlorate de potassium	Résineuse faible.

D'après Gaugain, l'électricité qui se manifeste pendant l'évaporation des dissolutions aqueuses provient exclusivement des frottements auxquels le pétillement du liquide donne naissance; ces frottements s'exercent soit entre l'eau et les parois du creuset, soit entre l'eau et les dépôts qui tapissent ces parois, soit enfin entre le vase et les poussières projetées au-dehors; ces deux derniers frottements semblent toujours produire des électricités de signes différents; les deux premiers développent tantôt des électricités de même nom, tantôt des électricités de nom contraire; le frottement exercé entre les dépôts formés à l'intérieur du creuset paraît être le plus énergique.

Buff (1854), en opérant succcessivement avec l'eau, le chlorure de sodium, une solution de potasse, de l'acide sulfurique étendu et de l'acide azotique étendu, a trouvé que les vapeurs sont toujours électrisées, comme le liquide devait l'être par son contact avec le fil métallique immergé. Ainsi, en prenant de l'acide azotique et un fil de platine, les vapeurs sont fortement négatives; on sait, en effet, que par son contact avec le platine, l'acide azotique se charge d'électricité négative.

Electricité dégagée pendant l'évaporation des liquides (Tait et Wanklyn, 1862). — Voici un tableau qui renferme la liste des substances soumises à l'expérience, avec indication des forces électromotrices obtenues par l'électricité que chacune dégage au moment où commence le bruit de crépitation qui suit immédiatement la cessation de l'état sphéroïdal.

Brome	+ 400° (1)
Iode	+ 90°
Bromure d'éthyle	à peine sensible.
Iodure de méthyle ;	+ dans plusieurs expériences — dans 3 expériences.
Benzine	effet nul.
Valérianate d'éthyle	id.
Oxyde d'éthyle (éther ordinaire)	très faibles, effets douteux.
Chloroforme ;	— si la plaque est très chaude, + si elle est froide.
Ammoniaque	— 200°
Alcool	— 10°
Mercure	— 75°
Chlorure de soufre	— 100°
Eau distillée contenant une trace d'acide carbonique	— 80°
Solution concentrée de carbonate de potassium	— 310°
Solution concentrée de soude caustique	— 40°
Solution diluée de soude caustique	— 25°
Solution concentrée de potasse caustique	+ 150°
Acide azotique concentré	+ 7°,5
Acide azotique (1 p. d'acide avec 4 parties d'eau)	— 35°
Acide chlorhydrique concentré	— 160°
— — dilué	— 50°
Acide sulfurique concentré	+ 15°
Solution concentrée de chlorure de sodium	— 400°
— — d'iodure de potassium	— 80°
— — de sulfate de cuivre	— 1000°,2
Solution d'oxalate double de chrome et de potassium	effet à peine sensible.
Solution concentrée de chlorure de fer	effet négatif.
Acide acétique monohydraté	+ 3°
— — anhydre	— 9°

(1) 5°8 de l'électromètre représentent la [illegible] élément de Grove (1,96 volt).

III. — ACTION DE LA CHALEUR

Dégagement d'électricité par l'immersion dans les liquides des métaux inégalement chauffés (Gore, 1857). — Si l'on plonge deux plaques de métal semblables dans un liquide conducteur, on obtient un courant quand les deux parties du liquide qui mouille les plaques sont à des températures différentes, ou quand on maintient l'une des plaques à une température supérieure à celle de l'autre (1).

En employant deux plaques de platine, Gore a trouvé que le platine chaud est positif relativement au platine froid, dans les liquides acides, et qu'il est négatif dans les liquides alcalins. Les seules exceptions sont les suivantes : dans l'eau régale et l'acide cyanhydrique, le platine chaud est négatif, ce qui s'explique par une action chimique prépondérante; le platine chaud est légèrement positif dans le sulfate de soude neutre ; il est facilement négatif dans le bitartrate de soude qui présente cependant une réaction acide.

Les autres métaux se comportent comme le platine,

(1) L'appareil se compose d'un cylindre creux en verre, destiné à contenir le liquide; ses bases sont formées de plaques métalliques que l'on veut examiner ; elles sont fixées au moyen de vis et d'écrous, et de rondelles de caoutchouc vulcanisé, interposées entre le métal et le verre, rendent la fermeture hermétique. Un nouveau cylindre creux est disposé au-dessus du premier ; il est serré contre la plaque qui forme la base supérieure du cylindre inférieur. En versant de l'eau dans le cylindre supérieur, et en le [illegible]fférentes températures, on peut chauffer la plaque [illegible]rieure. Les deux plaques métalliques sont mises en [illegible]ar le fil d'un galvanomètre.

pourvu que l'action chimique soit éliminée ou suffisamment diminuée, et, en tous cas, cette action chimique agit en sens inverse de cette autre action dépendant de la différence de température. Le courant ne résulte pas non plus d'une action thermo-électrique des parties métalliques hétérogènes du circuit.

IV. — ACTION DE LA LUMIÈRE

Dégagement d'électricité par l'action de la lumière (E. Becquerel, 1840). — Une boîte en bois noircie est partagée en deux compartiments par une membrane très mince. Chaque compartiment renferme une électrode de platine.

Lorsque les compartiments renferment une solution alcaline, on trouve que la lame exposée aux rayons solaires prend au liquide l'électricité négative ; c'est l'inverse avec une solution acide. Ce dégagement d'électricité n'est pas dû à une action calorique. On n'observe, en effet, aucune action avec les rayons *rouges, orangés, jaunes* et *verts ;* une faible action dans les rayons *bleus* et *indigo,* et une action marquée dans les rayons *violets.*

Lorsque les lames de platine ou d'or sont très propres et ont été chauffées au rouge à plusieurs reprises et plongées dans l'acide azotique, l'action électrique est bien diminuée mais non pas anéantie tout à fait.

D'autres métaux que l'or et le platine, et en particulier les métaux altérables comme l'argent et le laiton, donnent lieu à des effets analogues ; bien plus, la polarisation préalable des lames, surtout si, ayant été

plongées dans l'eau, elles ont été en contact avec le pôle positif d'une pile, peut augmenter beaucoup l'effet électrique observé.

Si l'on place sur la surface des lames des corps altérables à la lumière, tels que le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, etc., au moment de l'action des rayons lumineux, on observe un courant électrique qui peut même être très énergique.

D'après Grove (1858), lorsqu'on se sert d'eau acidulée et d'électrodes en platine, la lumière n'agirait qu'en augmentant le courant résultant de la polarisation du platine.

Grove s'est assuré, ainsi que l'avait fait précédemment Becquerel, que ce n'est pas la chaleur qui est la cause de ce phénomène. En effet, en soumettant les lames de platine, non plus à la lumière blanche, mais à des rayons qui avaient traversé un verre bleu, jaune ou vert, on voit que c'est la lumière bleue qui produit l'action la plus considérable ; c'est une preuve de plus qu'elle doit être attribuée aux rayons chimiques, et non aux rayons calorifiques du soleil.

Zaliwski (1866) pense que, parmi les dépolarisants, ceux qui sont les plus énergiques sont les corps qui s'impressionnent plus aisément par l'action de la lumière. Une pile dont le charbon est préalablement imprégné d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent, puis ensuite séché et traité par l'acide azotique pour achever d'enlever l'excès d'ammoniaque, doit fournir, même avec de l'eau pure, une intensité remarquable. Cependant, Zaliwski ne cite aucune expérience à l'appui de cette idée.

Electricité développée par l'exposition à la lumière de cristaux violet sombre de spath fluor de Weardale (Angleterre). — Hankel (1874) a observé que le centre d'une face cristalline de ce corps présente, après une exposition d'une heure environ à la lumière, une forte tension négative. Une exposition du cristal à la température de 95°, prolongée pendant plusieurs heures, fournit, pendant le refroidissement, de très faibles tensions positives. Les expériences faites en filtrant la lumière à travers des verres colorés, une couche d'eau, une dissolution d'alun ou de sulfate de quinine, montrent que les organes chimiques sont de beaucoup les plus actifs.

Une trop forte concentration de la lumière sur la face cristalline lui enlève toute sensibilité à l'action ultérieure de la lumière. Les effets observés sont beaucoup plus intenses que ceux fournis par l'échauffement du cristal ou par le frottement de sa surface avec un pinceau ; ils sont d'ailleurs de signe contraire.

Pile photo-électrique (Borgmann, 1883). — La pile est constituée par un tube en U rempli avec de l'acide sulfurique dilué. Dans chaque branche du tube est immergée une lame d'argent couverte d'iode.

Un rayon lumineux projeté sur l'une des lames engendre un courant électrique par suite de la réduction de l'iodure d'argent.

Pile photo-électrique (Saür). — Dans une cuve en verre on verse une dissolution formée de 100 parties d'eau, 15 parties de sel marin, 7 parties de sulfate de cuivre ; un vase poreux rempli de mercure est

placé dans cette dissolution ; deux électrodes formées, l'une par une lame de platine, l'autre par une lame de sulfure d'argent, plongent : la première dans le mercure, la seconde dans la dissolution cuivrique. Cette pile, placée à la lumière, produit un courant électrique.

Réactions chimiques. Le bichlorure de cuivre formé par le mélange de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre attaque le mercure ; le protochlorure de cuivre formé réduit le sulfure d'argent, mais cette réduction ne s'opère que sous l'influence des rayons solaires, de là le courant.

Une pile formée par le couple zinc^{Hg} sulfure d'argent, eau salée, produit un courant très sensible à l'action solaire.

Pile photo-électrique (Minchin). — Elle consiste dans un récipient d'eau carbonatée ou légèrement acidulée contenant deux lames étamées à la manière des miroirs. Quand on projette sur une de ces lames un rayon lumineux, il se développe immédiatement un courant électrique. Si un écran de verre rouge est interposé sur le trajet du rayon lumineux, le courant est alors peu sensible. Minchin avait commencé ses expériences en rendant son liquide fluorescent, mais il trouva bientôt que l'eau commune contenant un sel de chaux produisait aussi un bon effet. Cette pile présente la particularité que le courant qu'elle produit décroît peu de temps après son exposition à la lumière, et change de sens après quelques instants ; celle des deux plaques qui reçoit le rayon lumineux est d'abord positive, mais elle prend bientôt une polarité négative.

V. — ACTIONS CHIMIQUES

Dégagement d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux. — Becquerel a trouvé les lois suivantes :

1° *Lorsqu'un acide réagit sur un métal, l'acide prend l'électricité positive et le métal l'électricité négative.*

2° *Le métal inattaqué est toujours positif.*

3° *Si les deux métaux sont attaqués par le liquide, le métal le plus attaqué prend l'électricité négative.*

Suivant Becquerel et Matteucci, il n'y aurait dégagement d'électricité dans les actions chimiques qu'autant que les deux corps en présence sont conducteurs de l'électricité; ainsi, dans la combinaison d'un métal avec l'oxygène, l'iode ou le brome sec, il n'y aurait pas production d'électricité.

Cependant, L. Palmieri avait autrefois observé que la combinaison de deux corps simples (métal avec un métalloïde, ou deux métalloïdes comme le phosphore et l'iode) dégageait de l'électricité.

Exceptions à la deuxième loi.

Si l'on remplit d'une solution d'azotate de cuivre deux capsules mises en communication au moyen d'une mèche de coton, et que l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre, on n'observe aucun courant; mais si l'on verse une goutte d'acide azotique dans l'une des capsules, le cuivre qui plonge dedans devient négatif.

L'étain et son sulfate, le fer et son chlorure, le plomb, l'antimoine et le bismuth, agissent de même que le cuivre, par rapport à ses dissolutions, quand on ajoute quelques gouttes d'acide. Il en est de même du zinc, du fer avec les solutions de leur azotate; le métal s'empare de l'électricité positive, conformément au principe général; mais avec des solutions de leurs sulfates, ces deux derniers métaux produisent quelquefois des *effets inverses*; à l'instant où l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, le métal devient *positif* (Becquerel).

D'autre part, si l'on constitue une pile de la façon suivante : zinc, solution de sulfate de zinc; vase poreux, eau régale (1 p. d'acide azotique et 4 p. d'acide chlorhydrique), on observe ce fait singulier, qui paraît en contradiction avec la théorie électrochimique de la pile, à savoir que le zinc qui plonge dans la solution de sulfate de zinc, et qui, par conséquent, n'est presque pas attaqué, est *négatif* par rapport au zinc immergé dans l'eau régale qui au contraire est vivement attaqué. En d'autres termes, le zinc qui plonge dans son sulfate, joue le même rôle que le zinc de l'élément Bunsen, tandis que le zinc qui plonge dans l'eau régale joue le rôle du charbon (Mauri, 1881).

Dégagement d'électricité dû à l'action des dissolutions les unes sur les autres. — Becquerel a formulé les principes suivants :

1° Dans le mélange des acides avec l'eau, ou dans leur combinaison avec elle, l'eau se comporte comme une base, tandis qu'elle agit comme un acide par rapport aux dissolutions alcalines.

2° *Les dissolutions concentrées de sel neutre agissent à l'égard de l'eau, sous le rapport des effets électriques produits, comme les acides par rapport aux bases.*

3° *Les acides, dans leur combinaison ou leur mélange avec d'autres acides, se comportent de telle sorte que les acides les plus oxydants sont les plus électro-positifs. Les acides, dans leurs combinaisons avec les bases, paraissent conserver cette même propriété, de telle sorte que, dans la réaction ou le mélange de deux solutions saturées de sel neutre, le nitrate est positif par rapport au sulfate, le sulfate à l'égard du phosphate, etc.*

4° *Lorsque plusieurs solutions acides, neutres ou alcalines, sont placées les unes à côté des autres, de manière à se mélanger très lentement, les effets électriques produits sont la résultante des effets individuels qui ont lieu à chaque surface de contact.*

5° *Contrairement à l'opinion de Volta, on peut former une chaîne électrique ou plutôt un circuit fermé uniquement avec des liquides dans lesquels circule un courant, et d'où résultent des phénomènes de décomposition et de recomposition s'il existe dans ce circuit des corpuscules conducteurs de l'électricité.*

Volta avait admis que, lorsque plusieurs substances solides ou liquides sont en contact les unes à la suite des autres, les effets électriques qui se produisent sont les mêmes que si les deux substances extrêmes étaient immédiatement en contact.

Dégagement de l'électricité dans l'oxydation des métaux par l'action de la chaleur (Becquerel). — Les systèmes suivants dégagent de l'électricité :

1° Creuset contenant un mélange de carbonate de sodium desséché et de verre pilé, chauffé à la température de fusion de ce mélange. Deux électrodes, l'une en fer et l'autre en cuivre. Le fer est négatif.

2° Tube en fer contenant un tube en verre, dans lequel se trouve un cylindre en cuivre. Après avoir rempli tous les interstices de l'appareil avec du verre pilé, on le chauffe fortement.

Dégagement d'électricité produit par l'action de l'eau sur une solution saline. Dépôts électrolytiques (Expériences de Becquerel et Bucholz). — Si l'on met dans une éprouvette en verre une dissolution métallique, aussi neutre que possible, par exemple d'azotate ou de sulfate de cuivre, et versant dessus avec la plus grande précaution de l'eau distillée ou de l'eau acidulée, de manière à ce que les liqueurs restent séparées, si l'on vient à plonger lentement dans l'éprouvette une lame de cuivre, quelques heures après le bout de la lame qui est en contact avec la dissolution métallique se recouvre d'un dépôt de cuivre.

Pour d'autres métaux, comme le zinc, le fer, l'étain, avec une solution de leurs sulfates respectifs et l'eau, il se produit un effet contraire; on trouve que c'est le bout plongé dans la solution métallique qui devient le pôle positif et qui s'oxyde au lieu de se recouvrir d'un dépôt métallique.

En opérant donc avec une solution concentrée de ces métaux et une solution qui ne l'est pas, le dépôt s'effectuera nécessairement sur le bout qui plonge dans cette dernière.

Exemples : 1° Solution de chlorure stanneux, eau,

lame d'étain. — Le dépôt métallique aura lieu sur partie de la lame qui plonge dans l'eau.

2° Solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, eau, lame de cuivre. — Le dépôt métallique se produira sur la partie de la lame qui plonge dans l'eau au lieu de se produire dans la partie inférieure, comme pour l'azotate ou le sulfate.

Forces électromotrices des couples voltaïques moléculaires qui produisent le développement des épreuves photographiques au collodion humide. — En 1877, Lermantoff a démontré, par des expériences, que le développement des épreuves photographiques sur collodion humide est un procédé galvanoplastique, chaque molécule d'argent métallique dégagé par la lumière sur la surface sensible formant un élément voltaïque avec une molécule d'azotate d'argent et une molécule de sulfate de fer du liquide révélateur. Le résultant de l'électrolyse est un dépôt d'argent sur la molécule métallique.

Lermantoff a déterminé, par la méthode de compensation, la f. é-m. des éléments formés par l'argent, l'azotate d'argent et un des divers liquides révélateurs usités. Le révélateur au sulfate de fer ordinaire donne 0,04 dll, celui à l'acide pyrogallique 0,08 dll; mais les révélateurs rapides de Boissonas, pour les épreuves instantanées, donnent une f. é-m. de 0,16 et 0,12 dll, ce qui explique leur action plus énergique.

Dégagement d'électricité par l'immersion du charbon dans une dissolution saline (Moride). — Si l'on plonge dans une solution d

sulfate ou d'azotate de cuivre ou d'argent un charbon incandescent, ou préalablement éteint sous l'eau, ce charbon se couvrira de cuivre ou d'argent. Il sera électrisé négativement et le liquide positivement.

Dégagement d'électricité produit au contact des terres et des eaux salines. — L'eau salée se comporte à l'égard de la terre comme l'eau douce, c'est-à-dire qu'elle est négative relativement à la terre. Quel que soit son degré aréométrique, elle est toujours négative par rapport à la terre.

La présence du sel dans la terre lui fait perdre son caractère positif (Becquerel).

Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques. — Le bicarbonate de sodium, projeté dans une capsule chauffée au rouge, se décompose avec dégagement d'acide carbonique. La capsule s'électrise positivement, tandis que l'acide emporte avec lui l'électricité négative.

En chauffant sur une lame de platine de l'oxalate d'argent, ce sel se décompose rapidement en laissant de l'argent sur la lame de platine, laquelle s'électrise positivement.

D'après Peltier, il suffit de l'oxydation de *cent cinquante-et-un billionièmes* de milligramme de zinc (0,0000000151 mg.) pour produire une électricité dynamique capable de faire dévier de 1° l'aiguille d'un galvanomètre sensible, et de l'oxydation du dixième de *deux mille cent trente-six quatrillionièmes* de milligramme de zinc (0,000000000002136 mg.) pour pro-

duire une électricité statique capable de faire diverge de 1° l'aiguille de son électromètre.

Suivant Faraday et Becquerel, pour décomposer milligramme d'eau, il faudrait 20000 décharges d'un batterie présentant une surface d'un mètre carré, ou l décharge d'un carreau électrique qui aurait environ : hectares de surface.

Dégagement d'électricité produit par les azotates e fusion ignée, au contact du charbon porté au rouge (voi page 314).

Dégagement d'électricité produit par le charbon su l'oxyde de fer à l'état de fusion (voir page 315).

Electricité produite par le dégagement des gaz. — Lavoisier, Laplace et Volta (1781) furent les premiers à constater, au moyen de l'électromètre condensateur de Volta, un dégagement d'électricité dans la production de l'hydrogène par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la limaille de fer.

Recherches de Hankel (1884). — Hankel, en se servant d'un électromètre à feuilles d'or, a constaté :

1° Que lorsque l'on verse un acide étendu (acide sulfurique ou chlorhydrique) sur du zinc ou sur du fer, l'hydrogène qui se dégage emporte de l'électricité positive, et laisse au liquide un excès d'électricité négative.

2° Que si les bulles d'hydrogène, au lieu de se dégager vivement, séjournent dans le liquide acide, elles lui cèdent leur charge positive, et ensuite, en se dégageant, emportent l'électricité négative du liquide, laissant celui-ci plus positif qu'il n'était.

3° Que lorsque l'attaque a duré un certain nombre de minutes, et que l'on opère avec du zinc, ce métal se recouvre d'une couche noirâtre qui forme le pôle positif d'une pile locale dont le zinc est l'élément négatif. Dans ce cas, le gaz qui se dégage emporte de l'électricité négative et le liquide devient positif.

4° Qu'avec le fer, l'attaque est plus lente et le phénomène électrique plus faible qu'avec le zinc ; mais il présente les mêmes particularités.

5° Que l'attaque du carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique donne lieu également à un dégagement d'électricité négative ; mais ici encore, le phénomène électrique finit ordinairement par changer de signe avec le temps.

Dégagement d'électricité par combustion. En plaçant verticalement un cône de charbon en communication avec le sol au-dessous du plateau inférieur d'un électroscope condensateur et allumant la partie supérieure, on recueille l'électricité positive du gaz acide carbonique. On aurait un résultat identique par la combustion du charbon dans l'oxygène pur, à la condition que ce gaz ne soit pas sec.

Dans la combustion des corps, l'oxygène prend l'électricité positive, le combustible l'électricité négative. Pour observer le phénomène, il faut que les corps soient conducteurs, ainsi on peut constater le dégagement d'électricité avec le charbon, mais pas avec le soufre (Pouillet).

Suivant Matteucci (1845), on n'aurait jamais des signes de tension ni de courant électrique dans la combinaison de deux molécules élémentaires hétérogènes, ni dans la

séparation de ces molécules combinées. Pour que ces signes apparaissent, l'action chimique d'une molécule élémentaire sur une combinaison de deux autres est nécessaire ; dans cette action, une de ces dernières tend à se séparer ou se sépare réellement et prend l'état libre, tandis que l'autre tend à se combiner ou se combine réellement à la première.

Les signes d'électricité ainsi obtenus sont à leur maximum, si les deux éléments de la combinaison ou de l'électricité sont en présence des deux éléments, non combinés entre eux, qui tendent à s'emparer des éléments de l'électrolyte.

Si, dans la combustion du charbon, il se dégage de l'électricité, comme l'a constaté Pouillet, cela est dû à ce que le charbon ordinaire renferme toujours de l'hydrogène qui brûle avec le charbon et forme de l'eau. Or, le charbon qui brûle décompose à cette température l'eau qui se trouve ainsi formée par la combustion du charbon même, et l'action chimique qui en résulte engendre le courant électrique.

« Si, dit Matteucci, l'on pouvait faire brûler le graphite ou le diamant dans l'oxygène tout à fait privé d'eau, on n'observerait aucun signe d'électricité. »

En s'entourant de certaines précautions, L. Palmieri a trouvé qu'avec le sulfure de carbone, la benzine, le pétrole et les huiles végétales, la flamme de ces corps accuse de l'électricité négative lorsque la capsule dans laquelle s'opère la combustion est reliée au sol ou que la capsule accuse de l'électricité positive lorsqu'on la relie au condensateur, tandis que l'on plonge dans la flamme un fil ou une lame de platine en communication avec la terre.

Avec des liquides dont les flammes fuligineuses forment sur le platine un dépôt de charbon, on recueille en général moins d'électricité et souvent même on observe des inversions.

Mais si l'on brûle des corps simples ou composés solides, tels que le soufre, le phosphore, le magnésium, le papier, la poudre, l'amidon, et qu'on opère comme précédemment, on observe des effets contraires ; c'est-à-dire que la flamme accuse de l'électricité positive, et que le combustible, ainsi que la capsule de platine qui le contient, donne de l'électricité négative. Ainsi, dans la combustion d'un corps simple solide, la flamme donne de l'électricité positive, et le combustible de l'électricité négative.

Palmieri a examiné ensuite le résultat que donnait la combustion d'un gaz simple, l'hydrogène.

Avant d'enflammer le gaz on dirige le jet contre la lame de platine reliée au condensateur.

Après avoir constaté qu'on ne recueille ainsi aucun indice d'électricité, on allume le gaz ; on voit alors la flamme qui jaillit contre cette même lame de métal donner de l'électricité négative ; mais, si l'on remplace la lame par un fil recourbé, terminé en pointe, on recueille constamment de l'électricité positive.

Palmieri a fréquemment observé que les lames d'une certaine dimension produisaient des effets fâcheux, et c'est la raison pour laquelle il s'est toujours servi de simples fils.

En résumé, il semble démontré qu'il se développe dans la combustion de tout corps deux états électriques opposés. Lorsque ces derniers se trouvent en présence, ils se neutralisent simultanément, et l'on ne peut, par

suite, constater qu'ils existent ; mais si l'on s'arrange de façon à faire disparaître l'une de ces électricités, on met la seconde en liberté.

Force électromotrice de combustion (H. Pellat, 1885). — Le bec d'un brûleur de Bunsen a été placé à l'intérieur d'un grand cylindre creux en métal, fermé en haut par une plaque de même métal, ne laissant que les ouvertures nécessaires pour le tirage. Pellat appelle cette enveloppe cylindrique l'*inducteur*. Cet appareil se comporte exactement comme un élément de pile. Si l'on soude à l'inducteur et au bec métallique deux fils d'un même métal, on constate entre eux une différence de potentiel constante dans l'état d'équilibre électrique, lequel se rétablit rapidement dès qu'on vient à l'altérer : c'est la f. é-m. de l'élément.

Ces éléments peuvent se mettre en opposition ou en tension avec une pile quelconque, tout comme un élément hydro-électrique.

La f. é-m. se mesure aisément par l'électromètre ; elle dépend : 1° de la nature du gaz qui brûle ; 2° de la nature du métal qui constitue le bec ; 3° de la nature de la surface interne de l'inducteur.

Voici les nombres trouvés [illegible] elques éléments.

Gaz hydrogène, bec en laiton, in[illegible]		cuivre...	0,30 volt
— —	laiton,	zinc.....	0,58
— —	zinc,	cuivre...	0,09
— —	platine,	cuivre...	0,45
— —	platine,	[illegible]latine..	0,10
Gaz d'éclai[illegible]	platine,	[illegible]latine..	0,94
—	platine,	[illegible]ivre...	1,72

Le pôle [illegible] au bec, le [illegible] à l'inducteur.

Électricité de la flamme (Elster et Geitel, 1882). La force électromotrice est indépendante de la grandeur de la flamme.

La force électromotrice dépend de la nature du métal qui constitue les électrodes et de la nature des gaz en combustion. On peut réunir les flammes en tension comme les éléments d'une pile.

D'après Elster et Geitel, la théorie des propriétés électriques de la flamme peut se résumer ainsi. Les gaz de la flamme et la couche d'air qui environne immédiatement celle-ci se comportent comme des électrolytes vis-à-vis des électrodes qui y sont plongées ; à cette source d'électricité se joignent les effets thermo-électriques dus à l'état d'incandescence des électrodes.

Électricité développée dans la flamme à alcool soumise à l'action du chalumeau (Grove, 1854). — Les électrodes sont constituées par deux spirales en platine dont l'une est placée à la base et l'autre à la partie supérieure de la flamme. Dans ces conditions, un courant électrique se produit; le platine qui est à la base de la flamme, là où l'action chimique commence, joue le rôle du zinc du couple, et le platine qui est en haut, là où la combustion (et, par conséquent, l'action chimique) est terminée, le rôle du métal conducteur.

L'électricité, développée dans ces conditions, n'est pas due à un courant thermo-électrique, mais bien à l'action chimique produite par la combustion de l'alcool. En effet, le courant thermo-électrique qui pourrait se produire dans ces circonstances serait de sens contraire du courant développé par la combustion.

VI. — ACTIONS DIVERSES

Electricité des plantes. — Buff (1854) a déduit de ses observations la règle générale suivante.

Les racines, ainsi que toutes les portions de l'intérieur des plantes contenant de la sève, sont constamment dans un état d'électricité négative, tandis que la surface humide ou humectée des branches vertes, ainsi que celles des feuilles, des fleurs et des fruits, sont, au contraire, dans un état permanent d'électricité positive.

Cependant, les actions électroscopiques provenant de l'électricité des plantes sont excessivement faibles. On ne peut, même en employant le condensateur et l'électroscope à piles sèches, obtenir des charges suffisantes pour pouvoir en attribuer, avec certitude, l'origine à la plante elle-même. Buff, en formant un circuit composé de plantes, a réussi à obtenir des effets de tension plus prononcés. Chaque feuille saine, avec son extrémité coupée, fournit, pour ainsi dire, un élément galvanique, et il suffirait d'en arranger convenablement un certain nombre en série, pour obtenir un circuit galvanique composé. C'est ainsi qu'au moyen d'une batterie de douze feuilles, disposées comme ci-dessus, Buff a pu obtenir une tension un peu supérieure à la moitié de celle développée par un seul couple de zinc et de cuivre plongé dans l'eau pure.

Baconio avait, dès 1807, montré qu'on pouvait construire une pile au moyen de disques de racines de betterave et de disques de bois de noyer, et obtenir des effets

galvaniques sur une grenouille, en prenant pour excitateur une feuille de cochlearia.

Les disques en bois doivent être dépouillés de leur principe résineux par une digestion prolongée dans un mélange de vinaigre et de crême de tartre.

Poissons électriques. — Les poissons qui possèdent la propriété de donner par leur contact une forte secousse électrique sont : les poissons du genre Torpille (*Torpedo osculata, T. nobiliana, T. marmorata*) et du genre *Mormyrus,* les gymnotes, les malaptérures ou silures électriques qu'on trouve dans le Nil ou dans le Sénégal.

Les organes électriques sont volumineux et représentent plus d'un quart du poids du corps.

Au point de vue chimique, ces organes contiennent, paraît-il, de la créatinine, de la taurine et beaucoup d'urée.

Par les décharges soit du gymnote, soit du silure, soit de la torpille, on a obtenu des étincelles, des décompositions chimiques (décomposition de l'iodure de potassium), des phénomènes d'induction dans une bobine et l'aimantation d'un barreau de fer doux.

Si l'on expose au froid une torpille, la secousse qu'elle donne alors est très faible. Au contraire, à 45° sa secousse est très forte.

Comme le fait si justement remarquer Ch. Richet, ce qu'il y a de particulier et de difficilement explicable dans les phénomènes électriques produits par ces poissons, c'est qu'ils donnent des secousses unipolaires. Ainsi, quand une torpille est prise dans un filet, le bras du pêcheur qui tient le filet reçoit des secousses violentes,

ce qui suppose une tension électrique vraiment prodigieuse.

Insectes électriques. — D'après Yarrell, le *reduvius serratus* produit une commotion quand on le touche. On cite aussi certains scarabées et certaines chenilles.

Courant propre de la grenouille. — Pour montrer l'existence de ce courant, Nobili plongeait séparément les membres et les nerfs lombaires d'une grenouille, récemment préparée, dans des capsules de verre remplies d'eau distillée dans lesquelles plongeaient les deux fils d'un rhéomètre.

Courant musculaire. — Matteucci forma des *piles musculaires* en réunissant des tronçons de cuisses de grenouille : le courant allait à travers la pile, de la grande base de chaque tronçon à la plus étroite, ou de l'intérieur des muscles à l'extérieur.

Loi du courant musculaire (Du Bois-Reymond).

Le courant musculaire se manifeste toutes les fois qu'on fait communiquer, par un rhéomètre, un point de la surface latérale des faisceaux de fibres musculaires avec un point d'une section transversale naturelle ou artificielle de ces fibres.

Ce courant est dirigé, dans le rhéomètre, de la surface latérale à la section transversale.

Machine rhéostatique de Planté (1878). Cette machine se compose d'un certain nombre de

condensateurs formés, de préférence, avec du mica recouvert de feuilles d'étain, disposés comme les couples des accumulateurs, de manière à pouvoir être successivement chargés en *quantité* et déchargés en *tension*.

Pour charger une machine de 50 condensateurs, il faut employer 50 à 60 couples de Bunsen ou bien 40 accumulateurs.

Une batterie de 40 accumulateurs, sans aucun résidu de charge antérieure, a été chargée pendant 15 secondes par deux éléments de Bunsen, et mise ensuite en action sur la machine rhéostatique.

Il a fallu tourner alors l'appareil pendant plus d'un quart d'heure pour épuiser cette charge en illuminant un tube Geissler.

Batterie magnéto-électro-tellurique (Linari et Palmieri, 1840). — Le principe de cet appareil est le même que celui qui a servi de base dans la première expérience de Faraday (1), avec cette différence qu'au lieu d'un cylindre, Linari et Palmieri employèrent une série de tubes de fer, et obtinrent ainsi le double avantage de conserver une plus grande quantité de fil de cuivre près du corps inducteur, et d'avoir une moindre masse à mouvoir, sans pour cela diminuer l'intensité de l'action magnétique.

Les courants électriques qui parcouraient les hélices étaient recueillis par un mécanisme analogue à celui de la machine de Clarke, et transmis ensuite à l'eau acidulée ou aux mains de l'expérimentateur, selon que l'on voulait obtenir l'une ou l'autre des deux actions.

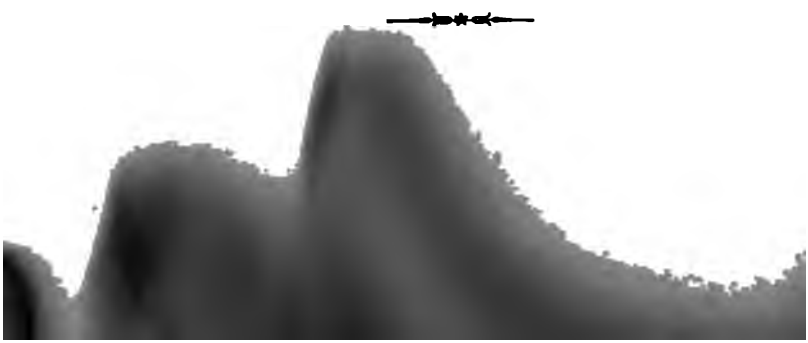
(1) Voir : *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* de Paris, 1843, p. 1442.

A l'aide de cet appareil, on put démontrer les courant telluriques par la secousse et la décomposition d l'eau.

L'étincelle, la secousse et la décomposition de l'ea ont été obtenues moyennant une simple spirale de cui vre tournant autour de l'un de ses diamètres, dirig perpendiculairement au méridien magnétique.

Pile magnéto-chimique. — Balsamo (1867) a plongé à la fois, dans une solution d'acide oxalique deux petits barreaux aimantés de même surface et d même poids; l'un avait son pôle boréal dans le liquide et son pôle austral au dehors; c'était le contraire pou le second barreau. Le premier a fonctionné comm un zinc, le second comme un cuivre; l'ensemble a fai naître un courant.

Dégagement d'électricité dû au mouvement du Gulf-stream. — J. A. Fleming (1877) a calculé la valeur absolue des forces électromotrices d'induction dues au mouvement du Gulf-stream, du courant équatorial, du courant de la Manche entre Douvre et Calais, et il a trouvé, pour la plus grande valeur, 1 volts.



BIBLIOGRAPHIE

DES PRINCIPAUX OUVRAGES CONSULTÉS

Almanach-annuaire de l'électricité, par Firmin Leclerc. — Annales de l'Ecole normale. — Années scientifiques de Figuier. Annuaire de la chimie industrielle et de l'électrochimie, par Donato Tommasi. — Annuaire du Bureau des longitudes. Comptes rendus de l'Académie des Sciences. — Comptes rendus des travaux de l'Association française pour l'avancement des sciences. — Comptes rendus des travaux du Congrès international des électriciens. — Cours d'électricité, par E. Duter. — Cours de physique de l'École polytechnique, par Jamin et Bouty. — Des forces physico-chimiques, par A. C. Becquerel. — Des grandeurs électriques, par Blavier. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée, par Wurtz. — Dictionnaire d'électricité et magnétisme, par E. Jacquez. — Dictionnaire théorique et pratique de l'électricité et de magnétisme, par G. Dumont, M. Leblanc et E. de la Bédoyère. Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux en contact (thèse), par Viard. — Electrical-Tables and formulae, par Latimer-Clark et Sabine. — Electricité et magnétisme, par Fleming-Jenkin (traduction française par Berger et Croullebois). — Elementary lessons in electricity and magnetism, par S. Thompson. — Elementary lessons in electricity and magnétism, par J. Clark. — Encyclopédie chimique de Fremy. — Essais sur les piles, par Callaud. — Etude des forces électromotrices des éléments voltaïques (thèse), par Raoult. — Exposé des applications de l'électricité, par Du Moncel. — Exposé sommaire de la mesure électrique en unités absolues des grandeurs électriques, par W. H. Preece. — Exposé sommaire de la mesure électrique, par Raynaud. — Formulaire pratique de l'électricien, par E. Hospitalier. Leçons sur l'électricité et le magnétisme, par Mascart et Joubert. Le leggi delle polarità galvaniche, par A. Bartoli. — Les accumulateurs, par R. Tamine. — Les mesures électriques, par T. Rothen. — Les piles électriques, thermo-électriques et les accumulateurs, par W. Ph. Hauch (édition française par G. Fournier). Magnetism and electricity, par Fr. Guthier. — Mécanique chimique, par Berthelot. — Notice sur les piles, par L. Maiche. Piles et accumulateurs, par E. Reynier. — Pile elettriche, par Mauri. — Poket book of electrical rules and tables par Munro and Jamiesson's. — Procès verbaux de la réunion internationale des électriciens. — Recherches sur l'électricité, par G. Planté.

Recherches expérimentales sur la capacité de polarisation vo talque (thèse), par Blondlot. — Recherches thermiques sur l courants hydro-électriques (thèse), par Favre. — Rules and table par Rankine. — Traité d'électricité et de magnétisme, par A. C Becquerel. — Traité d'électricité, par Cadiat et Dubost. — Trait d'électricité théorique et pratique, par de la Rive. — Traité pra tique d'électricité, par C.-M. Gariel. — Traité d'électricité, pa Gavarret. — Traité expérimental d'électricité et de magnétism par Gordon (traduction française par Raynaud). — Traité d'élec tricité et de magnétisme, par Mascart et Joubert. — Traité d'élec tricité, par Aug. Michaut. — Traité théorique et pratique de piles électriques, par Cazin et Angot. — Traité de physique, pa Boutan et d'Almeida. — Traité de physique, par Daguin. — Trait de physique, par Fernet. — Traité de physique, par Ganot. — Trait de physique, par Jamin. — Traité de la pile électrique, par A Niaudet (3e édition, revue par H. Fontaine). — Traité théoriqu et pratique d'électrochimie, par Donato Tommasi. — Unités e constantes physiques, par Everett,

Publications périodiques

Annales de chimie et de physique. — Annales télégraphiques Archives des sciences physiques et naturelles. — Bulletin de la Société belge des électriciens. — Bulletin de la Société chimique Bulletin de la Société internationale des électriciens. — Bulleti international d'électricité. — Centralblatt für Elektrotechnik Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris. — Cosmos les-Mondes. — Der Elektrotechniker. — Electrical Review. — Elek trotechnische Zeitschrift. — Engineering. — Giornale di farmacia e chimica. — Il Progresso. — Il Telegrafista. — Journal de applications électriques et électrochimiques. — Journal des art et manufactures. — Journal du gaz et d'électricité. — Journal d physique. — Journal of the Society of telegraph-engineers an electricians. — Journal telegraphico e postal. — L'Eclairage L'Electricidad. — L'Electricien. — L'Electricité. — L'Elettricità Le Génie civil. — L'Energia elettrica. — L'Industrie moderne L'Ingénieur-conseil. — L'Ingénieur-électricien. — La Luce elet trica. — La Lumière électrique. — La Nature. — Le Moniteu scientifique. — Le Moniteur industriel. — Philosophical Magazine Proceedings of the Royal Society. — Revue industrielle. — Revu internationale de l'électricité et de ses applications. — Revu scientifique. — Rivista scientifico-industriale. — Telegraph journal and Electrican Review. — The Electrical engineer. — Th Electrical World. — The Electrician. — Zeitschrift Elektrotechnil

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.

I — **Considérations générales sur les piles**..... 1
Théorie de la pile. — Unités de mesure. — Voltamètres. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m. — Zinc amalgamé. — Montage des piles. — Calcul de la f. é-m. des piles.

II — **Piles à un seul électrolyte liquide**..... 85
Force électromotrice des piles à auges. — Modifications apportées à la pile de Volta et dérivées. Piles à charbon positif. — Piles à mouvement mécanique. — Piles à solutions alcalines. — Piles à solutions salines. — Piles à électrolyte dépolarisant. — Piles au bichromate de potassium. Tableaux des f. é-m. des couples à un seul électrolyte.

III — **Piles à deux électrolytes**..... 171
Piles à l'acide azotique. — Piles de Bunsen et dérivées. — Piles à acides mélangés. — Piles à acides et sels mélangés. — Piles au bichromate. Piles aux chlorures. — Piles aux hypochlorites. — Piles aux azotates. — Piles aux sulfates. Piles au permanganate de potassium. — Piles Daniell. — Piles du type Daniell. — Piles diverses. Piles au peroxyde de plomb. — Piles au peroxyde de manganèse. — Piles à l'oxyde de cuivre,

Piles à l'oxyde de plomb. — Piles à l'oxyde ferrique. — Piles au sulfate de mercure. — Piles au sulfate de plomb. — Piles au chlorure de mercure. — Piles au chlorure de plomb. — Piles au chlorure d'argent. — Piles à dépolarisants divers. Piles au chlore. — Piles au brome. — Piles à l'iode. — Piles à l'oxygène. — Piles au soufre. Piles à électrodes identiques. — Piles diverses. Piles dont l'électrolyte est constitué par une substance à l'état de fusion ignée. — Tables des f. é-m. des couples à deux électrolytes.

IV — **Forces électromotrices diverses**..... 3

V — **Polarisation**..... 3

Polarisation par l'hydrogène. — Polarisation par le chlore. — Polarisation par l'oxygène. — Polarisation par l'ozone.

VI — **Piles à gaz. — Accumulateurs. — Piles régénérables**..... 4

Pile de Ritter, de Grove, etc. — Accumulateurs à électrodes de plomb. — Accumulateurs à électrodes de plomb amalgamés. — Accumulateurs à l'oxyde de plomb. — Accumulateur au zinc. Accumulateurs au cuivre. — Accumulateurs divers. — Piles régénérables. — Accumulateurs secs ou d'électricité statique.

VII — **Pyro-électricité. — Thermo-électricité. — Piles thermo-électriques**..... 4

Pyro-électricité des tourmalines. — Pyro-électricité des acides tartriques. — Tables des pouvoirs thermo-électriques des métaux. — Tables des inversions thermo-électriques. — Phénomène de Peltier. — Piles thermo-électriques constituées par deux corps simples (métal ou métalloïde). — Piles thermo-électriques constituées par un alliage et un corps simple. — Piles thermo-électriques

constituées par deux alliages. — Piles thermo-électriques constituées par des substances diverses. Piles thermo-électriques constituées par un métal et un liquide. — Tableaux des f. é-m. des couples thermo-électriques.

III — **Piles sèches. — Piles terrestres. — Piles sous-marines** 529
Pile sèche de Zamboni, de Buff, etc. — Pile terrestre de Lenoir. — Pile sous-marine de Pigot.

IX — **Sources diverses d'électricité** 536
Dégagement d'électricité par les actions mécaniques. Dégagement d'électricité par le changement d'état des corps. — Dégagement d'électricité par l'action de la chaleur. — Dégagement d'électricité par l'action de la lumière. — Dégagement d'électricité par les actions chimiques. — Dégagement d'électricité par des actions diverses.

TABLE ANALYTIQUE DES MAT

A

ABOILARD (pile au bichromate de potassium)..... 124
Accumulateurs..... 413
Accumulateur de Arnould et Tamine..... 423 et 426
Accumulateur de Arnould et Tamine, au cuivre.... 454
Accumulateur de Aron..... 455
Accumulateur de Barrier et Tourvieille..... 458
Accumulateur de Bernados 429
Accumulateur de Bœttcher, au zinc..... 453
Accumulateur de (P.) Cadot. 447
Accumulateur de Changy... 432
Accumulateurs (coefficient de baisse des)..... 462
Accumulateur de D'Arsonval, au zinc..... 451
Accumulateurs divers..... 455
Accumulateur de Drake et Gorham..... 451
Accumulateurs à électrodes de plomb spongieux, poreux ou cristallisé..... 431
Accumulateurs à électrodes de plomb (actions chimiques produites dans les).
Accumulateurs à élec de plomb (théor Faure, sur les).....
Accumulateurs à élec de plomb (théor Planté, sur les)....
Accumulateurs à élec de plomb (théor Gladstone et Trib les).....
Accumulateurs à élec de plomb (théor Frankland, sur les
Accumulateurs à élec de plomb (théorie d mine, sur les).....
Accumulateurs à élect de plomb amalgam
Accumulateurs à élect de plomb préalabl recouvertes d'une c d'oxyde de plomb galvanique.....
Accumulateurs à élec positive en plomb électrode négative en cuivre, etc.....
ulateur à élect

en charbon de (D.) Tommasi 457
Accumulateur de Encausse et Canésie..... 420
Accumulateur de Epstein .. 458
Accumulateur de Farbakg et Schenk..... 447
Accumulateur de Faure.... 440
Accumulateur de Faure-Sellon-Volckmar..... 440
Accumulateur de Faure-Sellon-Volckmar (nouveau système)..... 441
Accumulateur de Fitz-Gérald, de Crompton, de Biggs et de Beaumont... 432
Accumulateur de Fitz-Gérald..... 456
Accumulateur de Fox..... 420
Accumulateur de Gardner.. 457
Accumulateur de Gimé..... 460
Accumulateurs de Jarriant ..... 422 et 449
Accumulateur de Julien.... 446
Accumulateur de Kabath (capacité après un certain nombre d'heures d'expérience)..... 421
Accumulateur de Kabath à électrodes en feuilles de plomb..... 421
Accumulateur de Kabath à électrodes en plomb spongieux..... 432
Accumulateur de Kalischer. 439
Accumulateur de Kornblüh. 446
Accumulateur de (F.) Leclerc et (C.) Payen..... 433
Accumulateur de Maloney. 460
Accumulateur de Meritens. 422
Accumulateur de Monnier.. 433
Accumulateur de Montaud. 423
Accumulateurs à négatifs divers..... 454
Accumulateur de Nézeraux. 439
Accumulateur de Nolf..... 447
Accumulateurs (nombre de kilogrammètres donnés par kilogramme par divers)..... 462
Accumulateur de Parod.... 421
Accumulateur de Pezzer et Carpentier..... 422
Accumulateur de Pfeifer... 432
Accumulateur de Philippart frères..... 443
Accumulateur de Pilleux... 455
Accumulateur de Planté.... 414
Accumulateur de Planté à lames de plomb parallèles 416
Accumulateur Planté (charge maxima de l')..... 417
Accumulateur Planté (limite de la charge de l')..... 419
Accumulateur Planté (coulombs débités suivant la durée de sa formation).. 419
Accumulateur Planté (rapport des surfaces des électrodes dans l')..... 420
Accumulateur Planté (constantes de l')..... 420
Accumulateur de Reynier et Simmen..... 426
Accumulateur de Reynier.. 426
Accumulateur de Reynier, au zinc 452
Accumulateur de Reynier,

au cuivre 454
Accumulateur de Rousse, au palladium 455
Accumulateur de Rousse, au fer 455
Accumulateur de Rousse au ferro-manganèse 460
Accumulateur de Schulze .. 433
Accumulateurs secs ou d'électricité statique 465
Accumulateur de Sellon et Volkmar 431
Accumulateur de (C.) Smith 430
Accumulateur de Somzée .. 446
Accumulateur de Sutton ... 438
Accumulateur de Sutton, au cuivre 453
Accumulateur de Sutton, au zinc 453
Accumulateur de Sutton, au fer 455
Accumulateurs (tableau résumant l'emploi et le mérite des) 461
Accumulateur de Tamine .. 422
Accumulateur de Tamine à plaques agglomérées 459
Accumulateurs (thermochimie des) 437
Accumulateur de (D.) Tommasi, à électrodes en charbon 457
Accumulateur de Tribe 456
Accumulateur de Varley ... 460
Accumulateur de Watt 432
Acide azotique (tableau comparatif de la f. é-m. du couple Callan et du couple Uelsmann, 6
de concentration de
Acide carbonique (dé
ment d'électricité pr
par le frottement d
Acide sulfurique é
(force électromotric
couples à) .... 144.
Acides tartriques (pyro
tricité des) .....
Acier (relation entre le
priétés thermo-él
ques, la résistance
trique et la dureté d
Acier (tableau compara
la f. é-m. et de la
tance du couple de
dans lequel le platin
remplacé par la fon
fer et l') .....
Action de l'air sur les co
à un seul électrolyt
dépolarisant .....
Actions chimiques prod
dans les accumulate
électrodes de plomb
Action de la lumière su
couples thermo-él
ques .....
Action du poussier de
bon entassé autou
électrodes en charb
ADIE. — Action de l'ai
les couples .....
Aimant-vapeur de (D.)
masi .....
Amalgames (forces élé
motrices dans l'eau
dulée par l'acide su
que au dixième) ....

Amalgames (forces électromotrices des). 166, 167 et 168
Amalgames de potassium et de zinc (forces électromotrices des)..... 165
Amalgames de potassium (forces électromotrices des)..... 329
Amalgamation du zinc. 47 et 90
Amalgames de zinc (forces électromotrices des)..... 329
Ammonium (réactions chimiques des piles au chlorure d')..... 108
Ampère (définition) 7
ANDREWS (T.). — Forces électromotrices produites par l'action de deux lames de même métal, plongeant l'une dans l'eau distillée et l'autre dans l'eau de mer 329
ANGOT & CAZIN. — Tableau comparatif des f. é-m. du couple Marcus et du couple Becquerel..... 526
Antimoine (influence de la position du plan de clivage principal sur le pouvoir thermo-électrique d'échantillons cubiques du bismuth et d')..... 491
Appareil de décharge..... 543
ARCHEREAU. — Modification apportée à la pile de Bunsen..... 175 et 182
ARCHEREAU (pile à l'acide azotique et au cuivre de). 185
Argent (table des pouvoirs thermo-électrique des métaux par rapport à l')..... 484
ARMSTRONG. — Dégagement d'électricité par le frottement de la vapeur d'eau. 561
ARMSTRONG. — Dégagement d'électricité produit par le frottement de l'air.... 564
ARNOULD & TAMINE (accumulateur)..... 423 et 426
ARNOULD & TAMINE (accumulateur au cuivre de).. 454
ARON (accumulateur de)... 455
ARROT (pile à électrodes identiques de)..... 304
Association des piles en quantité..... 66
Association des piles en séries..... 67
Association des piles en tension..... 65
AYMONNET (pile à l'eau régale)..... 121
AYRTON & PERRY. — Moyennes en volts des différences de potentiel dues au contact solides avec solides dans l'air et solide avec liquides et liquides avec liquides dans l'air..... 352 et 359
AYRTON & PERRY (pile étalon)..... 116
Azotate mercureux (polarisation des électrodes de mercure pendant l'électrolyse de)..... 382
Azotates (piles à)..... 218

B

BACONIO. — Electricité des plantes 594
BAGRATION (pile au chlorure d'ammonium)..... 107
BAGRATION (pile à sable).... 91
BAILLE (J.-B.) — Forces électromotrices en valeur absolue de quelques couples 349
BALSAMO. — Modification apportée au couple de Bunsen 182
BALSAMO (pile à acides et sels mélangés)..... 199
BALSAMO (pile à électrodes identiques)..... 306
BALSAMO. — Pile magnéto-chimique 598
BARRIER & TOURVIEILLE (accumulateur de)..... 458
BARUS (C.) — Relation entre les propriétés thermo-électriques, la résistance électrique et la dureté de l'acier..... 526
BARTOLI & PAPASOGLI (pile au carbonate de sodium) 114
BARTOLI & PAPASOGLI (pile à l'hypochlorite de soude) 114
Batterie magnéto-électrotellurique 597
BAUDET (C.) (pile au bichromate de potassium)..... 206
BAUDET (C.) (pile siphoïde au bichromate de potassium)..... 207
BEAUFILS (pile au sulfate de mercure)..... 286
BEAUMONT (accumulateur de Fitz-Gérald, de Crompton, de Biggs et de)..... 432
BECQUEREL. — Courants thermo-électriques produits par un seul métal..... 473
BECQUEREL. — Courants produits par le contact de deux métaux de même nature et dont les températures sont différentes.. 474
BECQUEREL (E.) — Dégagement d'électricité produit au contact des solides et des liquides en mouvement..... 343
BECQUEREL. — Dégagement d'électricité par le frottement des corps solides conducteurs..... 549
BECQUEREL (E.) — Dégagement d'électricité par le frottement d'un solide et d'un liquide..... 556
BECQUEREL. — Dégagement d'électricité produit par le frottement de certains corps mauvais conducteurs contre le mercure.. 556
BECQUEREL (E.) — Dégagement d'électricité par l'action de la lumière..... 578
BECQUEREL. — Dégagement

d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux..... 582
BECQUEREL & MATTEUCCI. — Dégagement d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux..... 582
BECQUEREL. — Dégagement d'électricité dû à l'action des dissolutions les unes sur les autres..... 583
BECQUEREL. — Dégagement d'électricité dans l'oxydation des métaux par l'action de la chaleur.... 584
BECQUEREL. — Dégagement d'électricité produit au contact des terres et des eaux salines..... 587
BECQUEREL. — Forces électromotrices de quelques couples à acide sulfurique dilué..... 144
BECQUEREL. — Forces électromotrices de quelques métaux et quelques alliages dans leur contact avec l'eau de mer.. 146
BECQUEREL (E.) — Forces électromotrices dues à l'action de quelques liquides sur les métaux..... 150
BECQUEREL (E.) — Forces électromotrices des amalgames dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au dixième..... 165
BECQUEREL (E.) — Forces électromotrices de quelques dépolarisants..... 317
BECQUEREL. — Forces électromotrices du charbon et des métaux dans leur contact avec l'eau distillée..... 332
BECQUEREL. — Forces électromotrices produites par l'action de l'eau sur l'acide sulfurique à différents degrés d'hydratation.... 336
BECQUEREL. — Forces électromotrices produites par l'action de l'eau sur l'acide azotique à différents degrés d'hydratation..... 337
BECQUEREL. — Forces électromotrices produites par l'action des acides hydratés sur les alcalis hydratés..... 337
BECQUEREL. — Forces électromotrices produites par l'action des dissolutions salines, les unes sur les autres, ainsi que celles résultant de l'action de l'eau sur ces solutions... 338
BECQUEREL (E.) — Forces électromotrices dégagées par l'action des solutions les unes sur les autres..... 341
BECQUEREL (E.) — Forces électromotrices des couples formés avec un cylindre de zinc amalgamé extérieur, plongeant dans l'eau

acidulée au $\frac{1}{20}$ par SO^4H^2, et un cylindre conducteur plongeant dans le diaphragme intérieur et tournant au milieu de charbon, de sable, ou d'une matière réduite à l'état de pâte à l'aide d'un liquide conducteur..... 347

BECQUEREL. — Forces électromotrices produites au contact du sang artériel et du sang veineux, et de chacun de ces sangs avec divers liquides..... 349

BECQUEREL.—Forces électromotrices développées par le courant osseux..... 350

BECQUEREL (E.) — Influence de la température sur la force électromotrice de l'élément de Grove..... . 172

BECQUEREL (E.) — Influence de la f. é-m. de la pile sur la polarisation des électrodes..... 405

BECQUEREL (E.) — Influence de la nature des corps placés sur les frottoirs de la machine électrique sur la longueur des étincelles produites 542

BECQUEREL. — Intensité du courant thermo-électrique avec divers couples, le couple zinc-cuivre étant pris pour unité..... 482

BECQUEREL (pile à gaz oxygène)..... 30[illegible]

BECQUEREL (pile à gaz de).. 41[illegible]

BECQUEREL (E.) (pile à mouvement mécanique)..... 9[illegible]

BECQUEREL (pile au sulfate de plomb)..... 29[illegible]

BECQUEREL. — Piles terrestres et sous-marines..... 53[illegible]

BECQUEREL (piles thermo-électriques).. 514, 520 et 52[illegible]

BECQUEREL.—Remarque sur la différence de potentiel due au contact..... 363

BECQUEREL.— Série thermo-électrique..... 479

BECQUEREL (E.) — Table des f. é-m. de quelques couples à deux électrolytes. 315

BECQUEREL (E.) — Tableau comparatif des effets obtenus par le passage d'un courant à travers quelques couples thermo-électriques..... 500

BECQUEREL. — Tableau de la f. é-m. de quelques couples thermo-électriques.. 52[illegible]

BECQUEREL. —Thermo-électricité des liquides..... 50[illegible]

BECQUEREL (E.) — Valeurs trouvées par la polarisation de l'hydrogène..... 368

BECQUEREL & BUCHHOLZ. — Dégagement d'électricité produit par l'action de l'eau sur une solution saline.....

BECQUEREL & FARADAY. — Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques..... 588
BECQUEREL & POGGENDORFF. Forces électromotrices de quelques couples à acide sulfurique étendu..... 150
BEETZ. — Forces électromotrices de quelques piles du type de l'élément de Grove..... 318
BEETZ (influence de la température sur la pile de)... 240
BEETZ (pile ou sulfate de cuivre)..... 240
BEETZ. — Polarisation galvanique..... 391
BEETZ. — Tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec l'iode, le brome, le chlore, l'hydrogène et l'oxygène..... 378
BENDER & FRANCKEN. - Nouveaux agglomérés pour pile Léclanché..... 274
BENNET. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m..... 22
BENNET (pile de)..... 101
BERGMANN. — Pyro-électricité..... 468
BERHENS (pile sèche de)..... 530
BERJOT. — Amalgamation du zinc..... 47
BERNADOS (accumulateur de) 429
BERNSTEIN. — Action de la lumière sur les couples thermo-électriques..... 495
BERNSTEIN. — Variation des courants de polarisation avec le temps..... 399
BERTIN (voltamètre de)..... 13
BICHAT (E.) & (R.) BLONDLOT. Influence de la pression sur la différence entre un liquide et un métal en contact..... 364
BICHAT (E.) & (R.) BLONDLOT. Tableau donnant la différence du potentiel des couches électriques qui recouvrent deux liquides au contact..... 357
Bichromate (force électromotrice et résistance de quelques couples au)..... 136
Bichromate (influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du couple au)..... 142
Bichromate de potassium (piles au)..... 124
Bichromate de potassium (piles à vase poreux au). 200
Bichromate de potassium (recherches de (E.) Meylan sur le couple au)..... 210
BIGGS (accumulateur de Fitz-Gérald de Crompton, de Beaumont et de)..... 432
BIOT & CUVIER. — Action de l'air sur les couples... 117
Bismuth (influence de la position du plan de clivage principal sur le pouvoir thermo-électrique d'échan-

tillons cubiques d'antimoine et de) 491
BLAIR (pile au carbonate de potassium) 112
BLAKE (L. J.) — L'évaporation d'un liquide produit-elle de l'électricité ? 570
BLAKE (L. J.) — Lorsqu'une surface d'eau est électrisée la vapeur qu'elle émet est-elle chargée de la même électricité ? 570
BLANC (pile au soufre) 302
BLECKRODE. — Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles 53
BLECKRODE (pile thermo-électrique) 523
BLONDLOT (R.) — Capacité de polarisation 394
BLONDLOT (R.) — Dégagement d'électricité produite par le frottement du sélénium contre le platine.. 551
BLONDLOT (R.) — Tableau de capacités initiales pour la même électrode 395
BLONDLOT (R.) & (E.) BICHAT. — Influence de la pression sur la différence électrique entre un liquide et un métal au contact... 364
BLONDLOT (R.) & (E.) BICHAT. — Tableau donnant le potentiel des couches électriques qui recouvrent deux liq[illegible] contact. 357
BŒTTCHER [illegible] ur au zinc) 453
BŒTTGER. — Fer amalgamé. 48
BŒTTGER. — Modification apportée au couple de Bunsen 183
BŒTTGER (pile à l'acide sulfurique) 186
BŒTTGER (pile au sulfate ferrique) 119
BŒTTGER (pile au sulfate de magnésium) 111
BOISSEAU DU ROCHER (pile galvanocaustique). 129 et 130
BORGMANN (pile photo-électrique de) 580
Bouée électrique de Duchemin 110
BOURSEUL. — Incrustation des vases poreux de l'élément Daniell 231
BOUTY. — Forces électromotrices thermo-électriques produites par le contact d'un métal et d'un liquide. 507
BOUTY. — Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément Daniell 231
BOUTY. — Mesure des f. é-m. thermo-électriques dues au contact d'un métal et d'un liquide 525
BOUTY. — Phénomène analogue au phénomène de Peltier 510
BRANDELEY. — Amalgamation du zinc 47
BRARD (pile briquette de) ... 314
BRÉMOND (pile à l'oxyde ferrique) 284
BREIT & LITTLE. — Modifi-

cations apportées dans la pile à sable de Bagration. 91
BRETON (pile portative de).. 113
BROGLIO (pile au bisulfite de sodium) 118
Brome (piles au)..... 300
Brome (tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec le)..... 378
BUCHIN & TRICOCHE (pile au bisulfate de potassium de) 111
BUCHANAN. — Pouvoir thermo-électrique du charbon par rapport au plomb.... 487
BUCHOLZ & BECQUEREL. — Dégagement d'électricité produit par l'action de l'eau sur une solution saline..... 585
BUFF. — Dégagement d'électricité produit par le frottement de certains corps mauvais conducteurs 557
BUFF. — Electricité des plantes..... 594
BUFF. — Influence de la substance dissoute sur le signe de l'électricité dégagée..... 575
BUFF (pile à l'acide azotique). 175
BUFF (pile à l'acide azotique et l'aluminium) 185
BUFF (pile au chlorure ferrique) 199
BUFF (pile à électrodes identiques)..... 307
BUFF (pile sèche de)..... 531
BUFF (pile au sulfate de cuivre)..... 242
BUFF (pile thermo-électrique de) 514
BUFF. — Position de l'aluminium dans la série voltaïque..... 44
BUNSEN (pile à l'acide azotique)..... 175
BUNSEN (pile thermo-électrique de)..... 520
BUNSEN (prix de revient pratique du cheval-heure de la pile de) 84
BUNSEN & MATTHIESSEN. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m. 18
BURKE & HOLMES (pile à acides et sels mélangés)..... 192
BYRNE (pile au bichromate de potassium) 135

C

CABANELLAS. — Constantes de la pile thermo-électrique de Clamond 513
CADIAT & DUBOST. — Série thermo-électrique..... 480
CADOT (P.) (accumulateur de) 447
CAILLERET. — Modification apportée à l'élement Callaud..... 258
Calcul de la f. é-m. des piles

par la méthode des constantes thermiques..... 70
Calcul de la f. é-m. des piles à un seul électrolyte..... 76
Calcul des pouvoirs thermo-électriques..... 490
CALLAN (pile de)..... 93
CALLAN (pile à acides et sels mélangés)..... 192
CALLAN (pile au sulfate ferreux)..... 221
CALLAUD (pile au chlorure cuivrique)..... 258
CALLAUD (pile au sulfate de cuivre)..... 255
Calorie (définition)..... 6
Calories transmissibles au circuit (recherches de (D.) Tommasi)..... 61
Calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique (influence de l'électrode positive de la pile sur la quantité de).. 63
Calories transmissibles au circuit (recherches de Raoult) 64
CAMACHO (pile au bichromate de potassium)..... 209
CANDELI (A.) & (R.) VELANI. Corrosion du cuivre dans les éléments Daniell sans diaphragmes..... 257
CANÉSIE & ENCAUSSE (accumulateur de)..... 420
CANTON. — Pyro-électricité. 467
Caoutchouc vulcanisé (inconvénient dans l'emploi des machines électriques du). 543
Capacité des accumulateurs de Kabath après un certain nombre d'heures d'expériences..... 421
Capacités initiales pour la même électrode (tableau des)..... 395
Capacité de polarisation.... 394
Capacité (unité de)..... 7
CARDARELLI (pile au sulfate de cuivre)..... 256
CARPANTIER (pile au bichromate de potassium)..... 135
CARPENTIER & CLAMOND (pile thermo-électrique de).... 514
CARPENTIER & PEZZER (accumulateur de)..... 422
CARRÉ (constantes électriques de la pile)..... 245
CARRÉ (machine diélectrique de)..... 538
CARRÉ (pile au sulfate de cuivre)..... 244
CASE (pile au chlorate de potassium)..... 313
CASE (pile au chlorure chromique)..... 260
CAUDERAY (pile ou chlorure de sodium)..... 110
Cause de la production de l'électricité dans le contact des métaux hétérogènes.. 568
CAZIN & ANGOT. — Tableau comparatif des f. é-m. du couple Marcus et du couple Becquerel..... 526
Chaîne galvanique de Pulvermacher..... 91
Chaleur (changement qu'éprouve la f. é-m. des com-

binaisons galvaniques par l'effet de la) 54
Chaleur de formation des principaux sels potassiques dissous 75
Chaleur (unité de) 6
Changement qu'éprouve la f. é-m. des combinaisons galvaniques par l'effet de la chaleur 54
Changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène et l'hydrogène. 376
Changement de sens de la polarisation produite par des courants alternatifs.. 399
Changement de signe d'électricité dans la gutta-percha 548
CHANGY (accumulateur de).. 432
CHAPERON (G.). — Forces électromotrices de quelques couples thermo-électriques 528
CHAPERON & LALANDE (prix de revient pratique du cheval-heure de la pile de) 84
CHAPERON & LALANDE (pile à l'oxyde de cuivre)..... 280
CHAPMAN-ANDERSON (pile à acides et sels mélangés).. 198
Charbon (action du poussier de charbon tassé autour des électrodes en)..... 51
Charbon positif (piles à).... 94
CHARDIN (pile de)..... 98
CHARDIN (piles galvanocaustiques de) 125, 126, 127 et 128
CHARDIN (pile au sulfate de mercure) 287
Charge maxima de l'accumulateur Planté 417
CHAUDRON (pile thermo-électrique de)..... 517
Cheval-vapeur (définition).. 6
CHEUVREUSSE. — Pile à charbon positif..... 94
Chlore (piles au) 298
Chlore (polarisation des électrodes par le)..... 369
Chlore (tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec le) 378
Chlorures (piles aux)..... 215
Chlorure d'ammonium (réactions chimiques des piles au)..... ... 108
Chlorure d'argent (piles au). 293
Chlorure mercurique (piles au) 292
Chlorure de sodium (piles au) 109
Chlorure de plomb (piles au) 293
CHUTAUX (pile au bichromate de potassium)..... 140
CLAMOND (pile à l'oxyde ferrique)..... 283
CLAMOND (pile thermo-électrique de)..... 513
CLAMOND & CARPENTIER (pile thermo-électrique de).... 514
CLARK & MUIRHEAD (pile au peroxyde de manganèse). 277
CLARK & MUIRHEAD. — Tableau comparatif entre la polarisation de l'élément

Leclanché et l'élément de) 271
CLARK & SABINE. — Force électromotrice de l'élément Daniell, dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par l'acide sulfurique étendu..... 228
CLARK & SABINE. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
Classement des métaux au point de vue de leurs f. é-m..... 18
Clivage (dégagement d'électricité produit par le).... 555
Coefficient de baisse des accumulateurs 462
COHN (E). Polarisation galvanique de quelques métaux. 382
COIFFIER (pile à l'urine)..... 113
COLEMAN (pile au sulfate de cuivre)..... 222
COLLETET. — Amalgamation du zinc 47
Combinaisons voltaïques à deux liquides (forces électromotrices de quelques). 320
Combustion (dégagement d'électricité par la)..... 589
Combustion (force électromotrice de)..... 592
Comparaison des machines électriques 541
Conditions à remplir pour obtenir le maximum d'effet utile dans les couples thermo-électriques..... 522
Congélation de l'eau (dégagement d'électricité pendant la)..... 57
Constance de l'élément Daniell considéré comme étalon..... 23
Constantes de l'accumulateur Planté..... 42
Constantes électriques de la pile de Carré..... 24
Constantes thermiques (tableau des)..... 7
Constantes voltaïques des piles 65
COOKE. — Modifications apportées dans la pile à sable de Bagration..... 91
CORONAT. — Modification apportée à la pile de Minotto. 254
Corps incandescents (dégagement d'électricité au contact des gaz et des)..... 50
Corrosion du cuivre dans les éléments Daniell sans diaphragmes..... 257
Couches électriques limites. 50
Coulomb (définition)..... 7
Coulombs débités par un accumulateur Planté, suivant la durée de sa formation 419
COULOMB. — Electricité produite par le frottement du papier..... 547
Couples voltaïques (relation entre l'énergie chimique et la f. é-m. de quelques). 58
Couples voltaïques (relation entre l'énergie chimique et l'énergie électrique des) 59
Couple voltaïque (influence

de la surface des électrodes sur l'intensité du).... 69
Couple au bichromate (influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du).. 143
Couples à acide sulfurique dilué (forces électromotrices de quelques)..... 144
Couples à un seul électrolyte (tableau des f. é-m. des).. 145
Couples (inversion du courant dans les)..... 148
Couples à acide sulfurique dilué (forces électromotrices de quelques)..... 148
Couples à acide sulfurique étendu (forces électromotrices de quelques)..... 150
Couple à un seul électrolyte (forces électromotrices maxima et minima de quelques)..... 153
Couple zinc-charbon (forces électromotrices du)..... 155
Couple zinc-cuivre, sulfate de magnésium (influence de la concentration et de la solution sur le)..... 161
Couple zinc-cuivre sulfate de magnésium (influence de la température sur le)... 162
Couple zincHg-platine (influence de la concentration des solutions alcalines sur la f. é-m. du)..... 162
Couple zinc-cuivre sulfate de magnésium (influence de la fermeture du circuit sur le)..... 162
Couple zincHg-platine (influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la f. é-m. du)..... 163
Couple Zn-(Cd + x Hg) (force électromotrice du)..... 169
Couple Zn-(Zn + x Hg) (force électromotrice du)..... 170
Couples dérivés de l'élément Bunsen..... 183
Couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel (forces électromotrices de quelques)..... 222
Couples à deux électrolytes (table des f. é-m. de quelques)..... 315
Couples à deux électrolytes (forces électromotrices de quelques)..... 320
Couples à deux électrolytes (influence de l'agitation des électrodes, de la présence de l'air, de la concentration de l'électrolyte et de la température sur la f. é-m. de quelques)... 324
Couples de Matteucci à un seul métal et deux liquides..... 305
Couples voltaïques (force électromotrice, résistance et consommation improductive des principaux).. 330
Couple gazeux de Gaugain.. 410
Couples secondaires à lames de plomb (formation ra-

pide des)..... 418
Couples thermo-électriques (température du point neutre de quelques)..... 489
Couples thermo-électriques (action de la lumière sur les)..... 495
Couples thermo-électriques (tableau comparatif des effets obtenus par le passage d'un courant à travers quelques)..... 500
Couples thermo-électriques composés de deux solutions salines (forces électromotrices des)..... 505
Couples thermo-électriques dont les éléments sont constitués par un alliage et un corps simple..... 513
Couples thermo-électriques dont les éléments sont constitués par deux alliages..... 515
Couples thermo-électriques dont les éléments sont constitués par des substances diverses (sulfures, oxydes, alliages, métaux). 520
Couples thermo-électriques dont les éléments sont constitués par un métal et un liquide..... 522
Couples thermo-électriques (conditions à remplir pour obtenir le maximum d'effet utile dans les)..... 522
Couples thermo-électriques (forces électromotrices de quelques)..... 527 et 52
Couples thermo-électriques (tableau des f. é-m. de quelques)..... 52
Couples thermo-électriques (dégagement d'électricité par le frottement des).... 55
Courant atomique (définition)..... 1
Courants électriques obtenus par la flexion des métaux 55
Courants électriques produits par l'immersion successive de deux électrodes de mercure dans un liquide). 565
Courant engendré par le mouvement d'un métal dans un liquide..... 564
Courant musculaire,..... 59
Courants produits par le contact de deux métaux de même nature et dont les températures sont différentes..... 473
Courant propre de la grenouille..... 59
Courants thermo-électriques produits par un seul métal..... 473
Courants thermo-électriques développés dans un fil dont une partie est écrouie et l'autre recuite..... 475
Courants thermo-électriques qui peuvent se produire entre deux fragments d'un même métal soumis à des actions mécaniques différentes ou différemment

magnétisées..... 476
Courants thermo-électriques produits par deux corps de nature différente..... 478
Courbes comparatives de décharge de divers éléments au peroxyde de manganèse..... 276
CROISSANT. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 183
CROMPTON (accumulateur de Fitz-Gérald, de Biggs, de Beaumont et de)..... 432
CROVA. — Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 231
CROVA & DELHAUMUCEAU (pile de)..... 95
CRUIKSHANK (pile de)..... 86
CSAPO & JEDLICK (pile à l'acide azotique)..... 183
CUMMING. — Série thermo-électrique..... 479
CURIE (J.) & (P.). — Lois sur la pyro-électricité de la tourmaline et du quartz. 470
CURIE & FRIEDEL. — Pyro-électricité..... 469
CUVIER & BIOT. — Action de l'air sur les couples..... 117

D

D'ALMEIDA. — Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux..... 47
DAMIEN (B.-C.). — Influence de la solution et de la concentration sur le couple zinc-cuivre sulfate de magnésium 161
DAMIEN (B.-C.). — Influence de la concentration des solutions alcalines sur la f. é-m. du couple zincHg-platine..... 162
DAMIEN (B.-C.). — Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la f. é-m. du couple zincHg-platine 163
DAMIEN (B.-C.). — Tableau des f. é-m. des piles à un seul liquide 157, 158, 159 et 160
DANIELL. — Influence de la surface des électrodes sur l'intensité du couple voltaïque..... 69
DANIELL (pile au chlorure de platine) 215
DANIELL (pile au sulfate de cuivre) 227
D'ARSONVAL (accumulateur au zinc de)..... 451
D'ARSONVAL. — Influence des diaphragmes poreux..... 55
D'ARSONVAL. — Modification apportée à la pile de Minotto..... 254

D'ARSONVAL (pile à acides mélangés)..... 191
D'ARSONVAL (pile à acides et sels mélangés)..... 197
D'ARSONVAL (pile à l'azotate d'argent)..... 218
D'ARSONVAL (pile à l'azotate de plomb)..... 218
D'ARSONVAL (pile au chlore). 298
D'ARSONVAL (pile au chlorure ferrique)..... 217
D'ARSONVAL (pile au sulfate de cuivre)..... 249
D'ARSONVAL. — Quantité réelle d'acide azotique utilisée dans la pile de Bunsen..... 179
D'ARSONVAL. — Recherches sur les constantes électriques de la pile de Bunsen 177
D'ARSONVAL. — Remarque sur l'accumulateur de Montaud..... 425
D'ARSONVAL. — Rendement de l'accumulateur de Faure..... 440
DAVIS. — Composition des cristaux qui se forment par l'action du zinc sur le chlorure d'ammonium. 108
DAVIS. — Réactions chimiques de la pile Leclanché 268
DAVY (H.) — Classement des métaux au point de vue de leurs f. é-m.... 19, 22 et 40
Débit (définition)..... 11
DEBRUN.—Production d'électricité basée sur la capillarité..... 560
DECHANT (J.) — Dégagement d'électricité dans la filtration du mercure..... 559
Décompositions chimiques (dégagement d'électricité dans les)..... 587
DEFONVIELLE & HUMBERT (pile au chlore)..... 120
Déformation des électrodes polarisées..... 398
Dégagement d'électricité par le frottement des solides. 536
Dégagement d'électricité produit au contact des solides et des liquides en mouvement.... 343
Dégagement d'électricité par le frottement des corps solides conducteurs..... 549
Dégagement d'électricité par le frottement des courroies..... 551
Dégagement d'électricité produit par le frottement du sélénium contre le platine..... 551
Dégagement d'électricité par le frottement des couples thermo-électriques..... 552
Dégagement d'électricité par la pression..... 552
Dégagement d'électricité produit par les vibrations... 553
Dégagement d'électricité produit par le clivage..... 555
Dégagement d'électricité produit par la destruction de l'attraction moléculaire entre deux substances hé-

térogènes..... 556
Dégagement d'électricité par le frottement d'un solide et d'un liquide..... 556
Dégagement d'électricité produit par le frottement de certains corps mauvais conducteurs contre le mercure..... 556
Dégagement d'électricité produit par le mouvement des liquides au travers des espaces capillaires... 557
Dégagement d'électricité produit par l'écoulement des liquides sous hautes pressions dans des tubes capillaires 559
Dégagement d'électricité dans la filtration du mercure..... 559
Dégagement d'électricité produit par les jets d'eau.... 560
Dégagement d'électricité par le frottement de la vapeur d'eau 561
Dégagement d'électricité produit par le frottement de l'acide carbonique..... 563
Dégagement d'électricité produit par le frottement de l'air 563
Dégagement d'électricité par le contact de deux métaux. 566
Dégagement d'électricité dû au contact des gaz et des corps incandescents..... 569
Dégagement d'électricité pendant la congélation de l'eau 572
Dégagement d'électricité par l'occlusion de l'hydrogène. 572
Dégagement d'électricité produit par la décomposition des molécules d'eau de combinaison 573
Dégagement d'électricité par l'immersion dans les liquides des métaux inégalement chauffés..... 577
Dégagement d'électricité par l'action de la lumière..... 578
Dégagement d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux..... 582
Dégagement d'électricité dû à l'action des dissolutions les unes sur les autres... 583
Dégagement de l'électricité dans l'oxydation des métaux par l'action de la chaleur..... 584
Dégagement d'électricité produit par l'action de l'eau sur une solution saline... 585
Dégagement d'électricité par l'immersion du charbon dans une dissolution saline..... 586
Dégagement d'électricité produit au contact des terres et des eaux salines..... 587
Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques..... 587
Dégagement d'électricité par combustion..... 589

Dégagement d'électricité dû au mouvement du Gulf-Stream 598
Dégagement des gaz (électricité produit par le)..... 588
DEHÉRAIN & FONVIELLE (pile au bioxyde d'hydrogène). 119
DELAURIER. — Corps thermo-électriques positifs et négatifs..... 481
DELAURIER. — Modification apportée à la pile de Laborde..... 95
DELAURIER (pile à acides et sels mélangés)..... 194
DELAURIER (pile au bichromate de potassium)..... 142
DELAURIER (pile au soufre).. 303
DELAURIER (pile au sulfate ferrique)..... 199
DELAURIER & LA VALETTE (pile au chlorure de zinc). 112
DELHAUMUCEAU & CROVA (pile de)..... 95
DÉLUC (pile sèche de)..... 530
Densité du courant (définition)..... 10
DENYS (pile à l'oxyde de cuivre)..... 279
Dépolarisants (forces électromotrices de quelques).... 317
Dépolarisation des électrodes par les dissolutions.. 383
DÉRING (pile à acides et sels mélangés)..... 192
DÉROY (pile à l'azotate de potassium)..... 218
DESBORDEAUX (pile au sulfate de zinc)..... 119
DESORMES & HACHETTE. — Piles sèches..... 529
DESRUELLES. — Pile Leclanché à liquide immobilisé.. 275
DEVOS (pile au chlorure d'ammonium)..... 107
Diathermansie des métaux.. 484
Différence de potentiel entre un métal et des liquides de concentrations différentes..... 327
Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact 354
Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux liquides au contact (tableau donnant la)..... 357
DIVERS. — Composition des cristaux qui se forment par l'action du zinc sur le chlorure d'ammonium.... 108
DIVERS (Ed.) — Recherches sur les réactions chimiques qui se produisent dans la pile Leclanché. 268 et 269
DIVET. — Modification apportée à la pile de Smée. 92
DOAT (pile à l'iode)..... 301
DOLBEAR. — Dégagement d'électricité produit par les vibrations..... 554
DRAKE & GORHAM (accumulateur de)..... 451

DROSNIER & VOISIN (sel chromique de)..... 139
DU BOIS-REYMOND. — Loi du courant musculaire..... 596
DUBOST & CADIAT. — Série thermo-électrique..... 480
DUCHEMIN (bouée électrique de)..... 110
DUCHEMIN (pile à l'acide picrique)..... 192
DUCHEMIN (pile au chlorure ferrique)..... 216
DUCRETET. — Dégagement d'électricité produit par le frottement de l'acide carbonique..... 563
DUCRETET (pile au bichromate) 132
DU MONCEL. — Action du poussier de charbon tassé autour des électrodes en charbon..... 51
DU MONCEL. — Forces électromotrices et résistances de quelques couples au bichromate..... 136
DU MONCEL. — Incrustation des vases poreux de l'élément Daniell..... 231
DU MONCEL. — Influence de la surface des électrodes sur l'intensité du couple voltaïque..... 69
DU MONCEL. — Influence de la plus ou moins grande proportion d'acide sulfurique dans la solution de bichromate sur la f. é-m. et la résistance des piles. 139
DU MONCEL. — Influence de la surface des électrodes sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 233
DU MONCEL. — Observations sur les éléments au sulfate de mercure..... 290
DU MONCEL (pile à l'azotate d'ammonium)..... 110
DU MONCEL. — Piles terrestres et sous-marines..... 532
DU MONCEL. — Polarisation du mercure dans le sulfate de mercure..... 396
DU MONCEL. — Réactions chimiques des piles au bichromate de potassium.. 139
DU MONCEL. — Remarque sur la pile de Laborde... 95
DU MONCEL. — Remarque sur la pile au chlorure d'argent..... 293
DU MONCEL.— Remarque sur les piles Daniell à ballon.. 241
DU MONCEL. — Remarque sur la pile terrestre de Hogé et Pigott..... 534
DU MONCEL. — Résistance des piles..... 68
DU MONCEL (théorie de la pile) 2
DUN (pile au permanganate de potassium)..... 220
DUPRÉ (pile à l'acétate de cuivre)..... 221
DUPRÉ (pile à acides et sels mélangés)..... 197
DUPRÉ.— Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 14
Dyne (définition)..... 5

E

Eau (dégagement d'électricité produit par le frottement de la vapeur d')..... 561
Eau (dégagement d'électricité produit par les jets d')..... 560
Eau de mer (force électromotrice produite par quelques métaux et quelques alliages dans leur contact avec l')..... 145
Eau (polarisation galvanique du platine dans l')..... 378
EBNER. — Modification apportée à la pile de Smée.. 92
Echauffement des piles..... 52
EDLUND. — Dégagement d'électricité produit par les jets d'eau..... 561
EDLUND (loi de)..... 499
EDLUNG. — Série thermo-électrique..... 483
Effet Thomson..... 501
EHRARD (T.) — Place occupée par l'indium dans une série thermo-électrique... 480
EISENLORH (pile au sulfate de cuivre)..... 242
EISENMANN (pile au tungstate de sodium)..... 120
Electricité dégagée entre des surfaces de mercure et mouvements produits dans le mercure par la désoxydation de ce métal..... 567
Electricité dégagée pendant l'évaporation des liquides. 575
Electricité développée par l'exposition à la lumière de cristaux violet sombre de spath-fluor de Wearddale..... 580
Electricité développée dans la flamme à alcool soumise à l'action du chalumeau.. 593
Electricité de la flamme..... 593
Electricité des plantes..... 594
Electricité produite par le dégagement des gaz..... 588
Electricité des tourmalines (lois de Gaugain)..... 465
Electrodes en charbon (action du poussier de charbon tassé autour des)..... 51
Electrodes polaires (influence exercée dans la pile Daniell par les dimensions plus ou moins grandes des)..... 70
Electrodes (polarisation des).. 377
Electrodes polarisées (déformation des)..... 398
Electrode positive de la pile (influence sur la quantité de calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique)..... 63
Electrolyte non dépolarisant (action de l'air sur le couple à un seul)..... 117

Electrophore de Volta..... 540
Elément de Bunsen (réactions chimiques de l')..... 179
Elément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par l'acide sulfurique étendu (force électromotrice de l')..... 228
Elément Daniell (endosmose de l')..... 230
Elément Daniell (incrustation des vases poreux de l')..... 230
Elément Daniel (réactions chimiques de l')..... 230
Elément Daniell (influence de la température de la lumière de la dilution sur la f. é-m. de l')..... 231
Elément Daniell (influence de la lumière sur la f. é-m. de l')..... 232
Elément Daniell (influence de la dilution sur la f. é-m. de l')..... 232
Elément Daniell (influence de l'état des métaux sur la f. é-m. de l')..... 233
Elément Daniell (influence de la surface des électrodes sur la f. é-m. de l')..... 233
Elément Daniell (influence de l'amalgamation sur la f. é-m. de l')..... 234
Elément Daniell (influence du liquide interposé entre les solutions salines sur la f. é-m. de l')..... 234
Elément Daniell (constance de ce couple considéré comme étalon)..... 235
Eléments Daniell sans diaphragme (corrosion du cuivre dans les)..... 257
Elément de Grove (force électromotrice de l')..... 318
Elément de Grove (influence de la température sur la f. é-m. de l')..... 172
Elément de Grove (réactions thermiques de l')..... 179
Eléments à deux liquides (forces électromotrices de quelques)..... 319
Eléments au peroxyde de manganèse (courbes comparatives de décharge de divers)..... 276
Eléments au sulfate de cuivre (observation de Du Moncel sur les)..... 290
ELSTER. — Dégagement d'électricité produit par les jets d'eau..... 560
ELSTER & GEITEL. — Accumulateurs secs ou d'électricité statique..... 465
ELSTER & GEITEL. — Dégagement d'électricité au contact des gaz et des corps incandescents..... 569
ELSTER & GEITEL. — Electricité de la flamme..... 593
ENCAUSSE & CANÉSIE (accumulateur de)..... 420
Endosmose de l'élément Daniel..... 230
Energie (unité d')..... 6

Erg (définition)..... 6
ERHARD (Th.) — Expériences sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel..... 224
ERKMANN (pile à mouvement mécanique)..... 96
ERMAN & VOLTA. — Pile à gaz..... ... 402
ERMANN. — Dégagement d'électricité par le frottement des couples thermo-électriques..... 552
ERMANN. — Electricité dégagée entre les surfaces de mercure et mouvements produits dans le mercure par la désoxydation de ce métal..... 567
EPSTEIN (accumulateur de).. 458
Equivalent électrochimique (définition)..... 11
Etalon de f. é-m..... 10
Etalon Reynier pour la mesure des f. é-m..... 115
Etat électrique de quelques corps mis au contact les uns des autres..... 338
Evaporation des liquides (électricité dégagée pendant l')..... 575
EVERETT. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
EXNER. — Cause de la production de l'électricité dans le contact des métaux hétérogènes..... 568
EXNER. — Force électromotrice développée par les machines à frottement... 542
EXNER. —Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. des piles du type $ZnSO^4H^2Aq$ 98
EXNER. — Origine de l'électricité développée au contact de deux métaux différents..... 356
EXNER. — Polarisation galvanique du platine dans l'eau..... 378
Expériences de (Th.) Erhard sur les f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel..... 224
Expérience de Hagenbach sur l'électricité produit par le frottement.. 546
Expériences de Héroun sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel.. 223
Expériences de Raoult sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel..... 224

Expériences de Regnauld sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque metal plongeant dans la solution de son propre sel . 222
EYNDE (VAN DEN) (pile au sulfate d'ammonium)..... 219

F

FABRE & LAGRANGE (pile de). 94
FABRI & RAVAGLIA (pile de). 101
FABRONI (théorie de)..... 1
Farad (définition)..... 7
FARADAY. — Appareil de décharge..... 543
FARADAY. — Classement des métaux au point de vue de leurs f. é-m. 20, 22, 40 et 41
FARADAY. — Dégagement d'électricité produit par le frottement de l'air..... 563
FARADAY. — Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles..... 53
FARADAY. — Inversion du courant dans les couples. 148
FARADAY. — Tableau indiquant le sens du courant que produit le même couple, suivant le liquide dans lequel il est plongé. 147
FARADAY & BECQUEREL. Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques..... 588
FARBAKG & SCHENK (accumulateur de)..... 447
FARMER & MARCUS (pile thermo-électrique de).... 518
FAURE (accumulateur de)... 440
FAURE. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
FAURE. — Théorie sur les accumulateurs à électrodes de plomb..... 434
FAURE - SELLON - VOLCKMAR (accumulateur de)..... 440
FAURE - SELLON - VOLCKMAR (accumulateur nouveau système)..... 441
FAVRE. — Force électromotrice de l'élément Daniell. 228
FAVRE (pile à acide hypochloreux)..... 186
FAVRE (pile à l'acide chromique)..... 213
FAVRE. — Réactions thermiques et chimiques de l'élément de Bunsen..... 180
FAVRE. — Tableau des calories produites à l'intérieur des piles transmissibles au circuit 60
FAVRE (théorie de la pile)... 2
FECHNER. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m..... 18 et 23
FECHNER (pile au sulfure de cuivre)..... 298
Fer amalgamé..... 48

Fer (tableau comparatif de la f. é-m. et de la résistance du couple de Grove dans lequel le platine a été remplacé par l'acier, la fonte et le)..... 173
FERRAY. — Composition du gaz dégagé dans les piles au chlorure d'ammonium. 108
FERRAY. — Réactions chimiques de la pile Leclanché..... 268
FIGUIER (pile au chlorure ferrique)..... 119
FITZ-GÉRALD (accumulateur de)..... 456
FITZ-GÉRALD (accumulateur de Crompton, de Biggs, de Beaumont et de)..... 432
FITZ-GÉRALD. — Réactions chimiques de la pileLeclanché..... 268
FITZ-GÉRALD & MOLLOY (pile au chromate de chaux)... 297
FLEMING. — Dégagement d'électricité dû au mouvement du Gulf-Stream.. 598
FLEMING (pile étalon de)..... 237
FLEMING (théorie de la pile). 2
FLEMING-JENKIN. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
FLEURY & LIAIS. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
FLEURY & LIAIS (pile à l'acid azotique).....
FLIGHT (W.). — Série th mo-électrique des mi raux..... 49
FONTAINE. — Capacité des accumulateurs de Kabath après un certain nombre d'heures d'expériences.... 421
FONTAINE. — Prix de revient pratique du cheval-heure de quelques piles..... 8
Fonte (tableau comparatif de la f. é-m. et de la résistance du couple de Grove dans lequel le platine a été remplacé par l'acier, le fer, et la)..... 173
FONVIELLE & DEHÉRAIN (pile au bioxyde d'hydrogène). 119
Force (unité de)..... 5
Force électromotrice (unité de)..... 6
Force électromotrice (définition)..... 6
Force électromotrice (étalons de)..... 1
Force électromotrice des métaux amalgamés..... 4
Force électromotrice des métaux (influence de la chaleur sur la)..... 5
Force électromotrice des piles (influence de la dilution sur la)..... 5
Force électromotrice des piles (influence de la température et de l'état des métaux sur la)..... 5
rce électromotrice de quelles couples voltaïques tion entre l'énergie que et la).....

Forces électromotrices des piles (méthode des constantes thermiques pour calculer la)..... 70
Force électromotrice des piles (méthode calorimétrique pour calculer la)..... 76
Forces électromotrices des piles à auge..... 89
Force électromotrice des piles du type Zn-R, SO^4H^2 Aq (influence de l'électrode positive sur la)..... 98
Forces électromotrices (étalon Reynier pour la mesure des)..... 115
Force électromotrice et résistance des piles (influence de la plus ou moins grande proportion d'acide sulfurique dans une solution de bichromate sur la)..... 136
Forces électromotrices et résistances de quelques couples au bichromate..... 136
Force électromotrice du couple au bichromate (influence de l'électrode positive sur la)..... 143
Forces électromotrices de quelques couples à acide sulfurique dilué..... 144
Forces électromotrices des couples à un seul électrolyte (tableau des)..... 144
Forces électromotrices produites par quelques métaux et quelques alliages dans leur contact avec l'eau de mer..... 145
Force électromotrice du couple magnésium-platine plongeant dans différents liquides..... 148
Forces électromotrices de quelques couples à acide sulfurique dilué..... 148
Force électromotrice due à l'action des liquides sur les métaux..... 150
Forces électromotrices de quelques couples à acide sulfurique étendu..... 150
Forces électromotrices maxima et minima de quelques couples à un seul électrolyte..... 153
Force électromotrice du couple zinc-charbon..... 155
Force électromotrice du platine et du palladium hydrogéné..... 155
Forces électromotrices de quelques combinaisons voltaïques à électrode négative cloisonnée..... 155
Forces électromotrices de quelques couples voltaïques plongeant dans un mélange composé de 5 parties d'acide azotique et de 11 parties d'eau..... 156
Forces électromotrices des piles à un seul liquide..... 157, 158, 159 et 160
Force électromotrice du couple zinc-Hg-platine (in-

fluence de la concentration des solutions alcalines sur la)..... 162
Force électromotrice du couple zincHg-platine (influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la)..... 163
Forces électromotrices des métaux amalgamés..... 164
Forces électromotrices des amalgames dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au dixième..... 165
Forces électromotrices des amalgames de potassium et de zinc..... 165
Forces électromotrices des amalgames .. 166, 167 et 168
Force électromotrice du couple Zn- (Cd + x Hg)..... 169
Force électromotrice du couple Zn- (Zn + x Hg)..... 170
Forces électromotrices de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel..... 222
Force électromotrice de l'élément Daniell déterminée par divers auteurs..... 228
Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par d'autres solutions salines..... 228
Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu (expérience de divers auteurs). 22[illegible]
Forces électromotrices des piles du genre Daniell... 22[illegible]
Forces électromotrices de quelques dépolarisants. . 31[illegible]
Forces électromotrices de quelques piles du type de l'élément de Grove..... 31[illegible]
Force électromotrice de l'élément de Grove..... 31[illegible]
Forces électromotrices de quelques éléments à deux liquides..... 3[illegible]
Forces électromotrices de quelques couples à deux électrolytes..... 3[illegible]
Forces électromotrices de quelques combinaisons voltaïques à deux liquides 3[illegible]
Force électromotrice du couple platine-platine, chaque électrode plongeant dans un liquide différent..... 3[illegible]
Forces électromotrices des amalgames de zinc et de potassium..... 3[illegible]
Forces électromotrices produites par l'action de deux lames de même métal, plongeant l'un dans l'eau distillée et l'autre dans l'eau de mer..... 3[illegible]
Force électromotrice, résistance et consommation improductive des principaux couples voltaïques. 3[illegible]

Force électromotrice (variation avec la température). 331
Force électromotrice du charbon et des métaux dans leur contact avec l'eau distillée 332
Force électromotrice du platine platiné 335
Force électromotrice du platine dans son contact avec de l'eau acidulée ou alcalisée..... 335
Forces électromotrices produites par l'action de l'eau sur l'acide sulfurique à différents degrés d'hydratation 336
Forces électromotrices produites par l'action de l'eau sur l'acide azotique à différents degrés d'hydratation. 337
Forces électromotrices produites par l'action des acides hydratés sur les alcalis hydratés..... 337
Forces électromotrices produites par l'action des dissolutions salines, les unes sur les autres, ainsi que celles résultant de l'action de l'eau sur ces solutions. 338
Forces électromotrices dégagées par l'action des solutions les unes sur les autres 341
Forces électromotrices produites au contact des liquides séparés par des diaphragmes capillaires.. 342
Forces électromotrices des couples formés avec un cylindre de zinc amalgamé extérieur, plongeant dans l'eau acidulée au $\frac{1}{30}$ par SO^4H^2, et un cylindre conducteur plongeant dans le diaphragme intérieur et tournant au milieu de charbon, de sable, ou d'une matière réduite à l'état de pâte à l'aide d'un liquide conducteur. 347
Forces électromotrices produite au contact du sang artériel et du sang veineux, et de chacun de ces sangs avec divers liquides. 349
Forces électromotrices en valeur absolue de quelques couples..... 349
Force électromotrice développée par le courant osseux..... 350
Force électromotrice due au contact des métaux..... 351
Force électromotrice de contact..... .. 351
Forces électromotrices de contact déduites des expériences calorimétriques comparés aux f. é-m. déduites des mesures électroscopiques 353
Forces électromotrices de polarisation..... 377

Forces électromotrices des couples platine-platine et platine-or..... 388
Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse..... 407
Force électromotrice maxima d'un voltamètre trouvé par d'autres observateurs. 407
Force électromotrice du palladium dans les piles à gaz..... 412
Forces électromotrices des couples thermo-électriques composés de deux solutions salines..... 505
Forces électromotrices de deux combinaisons de liquides qui donnent un courant sans élévation de température..... 506
Forces électromotrices thermo-électriques produites par le contact d'un métal et d'un liquide..... 507
Forces électromotrices de quelques couples thermo-électriques..... 527 et 528
Forces électromotrices développées par les machines à frottements..... 541
Forces électromotrices développées au contact des métaux et des liquides inactifs..... 569
Forces électromotrices des couples voltaïques moléculaires qui produisent le développement des épreuves photographiques au collodion humide.....
Force électromotrice de combustion.....
Force de polarisation de la pile Leclanché suivant que le charbon est en poudre fine ou en poudre grossière.....
Formation rapide des couples secondaires à lames de plomb.....
Formule pour le calcul des pouvoirs thermo-électriques.....
FORTIN (pile au chlorure d'ammonium).....
FRANCKEN & BENDER. — Nouveaux agglomérés pour pile Leclanché.....
FRANKLAND. — Théorie de l'accumulateur à électrodes de plomb.....
FRANZ. — Influence de la position du plan de clivage principal sur le pouvoir thermo-électrique d'échantillons cubiques de bismuth et d'antimoine.
FRASCARA (pile à l'ammoniaque).....
FREEMANN (S.-H.). — L'évaporation d'un liquide produit-elle de l'électricité?.
FRIEDEL & CURIE. — Pyroélectricité.....
FROMME. — Polarisation par

l'hydrogène..... 392
FOX (accumulateur de)..... 420
FOX & REICH. — Piles terrestres et sous-marines.. 532
FULLER (pile au bichromate de potassium)..... 212
FYFE (pile au sulfate de cuivre)..... 121

G

GAIFFE (pile au minium)..... 283
GAIFFE (pile au chlorure d'argent)..... 293
GAIFFE (piles au peroxyde de manganèse)..... 277 et 278
GAIFFE (pile au sulfate de cuivre)..... 243
GANDINI (influence de la température sur l'élément de). 212
GANDINI (pile au bichromate de potassium)..... 212
GARDENER (accumulateur de). 457
GAUGAIN. — Détermination de la polarisation de chacune des électrodes..... 406
GAUGAIN. — Electricité des tourmalines..... 469
GAUGAIN (couples gazeux de). 410
GAUGAIN. — Courants produits par le contact de deux métaux de même nature et dont les températures sont différentes.. 473
GAUGAIN. — Courants thermo-électriques produits par deux corps de nature différente..... 478
GAUGAIN. — Force électromotrice du platine dans son contact avec l'eau acidulée ou alcalinisée..... 335
GAUGAIN. — Force électromotrice du platine platiné. 335
GAUGAIN. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse..... 407
GAUGAIN. — Forces électromotrices développées au contact des métaux et des liquides inactifs..... 569
GAUGAIN. — Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux..... 46
GAUGAIN. — Influence de la substance dissoute sur le signe de l'électricité dégagée..... 574
GAUGAIN. — (Pile au sulfate de mercure)..... 286
GAUGAIN (Pile thermo-électrique de)..... 512
GAUGAIN. — Pyro-électricité. 467
GAUGAIN (Théorie de)..... 1
GAUGAIN. — Théorie de la pile à gaz de Grove..... 404
GAUGAIN. — Série thermo-électrique de quelques métaux par rapport à leurs oxydes et leurs carbures. 491

GAUTHEROT. — Pile à charbon positif..... 94
GAUTHEROT. — Pile à gaz... 402
Gaz incandescents (dégagement d'électricité au contact des corps et des).... 569
GEITEL & ELSTER. — Accumulateurs secs ou d'électricité statique..... 465
GEITEL & ELSTER — Dégagement d'électricité au contact des gaz et des corps incandescents..... 569
GEITEL & ELSTER. — Electricité de la flamme..... . 593
Générateurs d'électricité statique..... 537
GÉRALDY (F.). — Nombre de kilogrammètres donnés par kilogramme par divers accumulateurs..... 462
GÉRARDIN (Pile au chlorure ferrique)..... 199
GIMÉ (Accumulateur de).... 460
GLADSTONE & TRIBE (Pile à l'azotate de cuivre)..... 122
GLADSTONE & TRIBE. — Théorie de l'accumulateur à électrodes de plomb..... 435
GOARANT DE TROMELIN (Pile au bichromate de potassium)..... 212
GORE (G.). — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m. 21, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 41, et 42
GORE (G.). — Dégagement d'électricité par l'immersion dans les liquides des métaux inégalement chauffés 57
GORE (G.). — Forces électromotrices de quelques couples voltaïques plongeant dans un mélange composé de 5 parties d'acide azotique et de 11 parties d'eau 15
GORE (G.). — Force électromotrice du couple magnésium-platine, plongeant dans différents liquides.. 14
GORE (G.). — Propriétés thermo-électriques des liquides..... 504
GORHAM & DRAKE (accumulateur de)..... 451
GOUY. — Déformation des électrodes polarisées.... 30
Gramme (définition)..... 5
GRENET (pile au bichromate de potassium)..... 124
GRENET (pile au sulfate de mercure)..... 285
GREZEL (pile à électrodes en charbon de)..... 306 et 31
GREZEL (pile à électrodes en cuivre)..... 31
GROTTHUS. — Dégagement d'électricité pendant la congélation de l'eau..... 5
GROVE. — Dégagement d'électricité par l'action de la lumière..... 5
GROVE. — Electricité développée dans la flamme à alcool soumise à l'action du chalumeau..... 5
GROVE. — Forces électromotrices produites par l'ac-

tion des acides hydratés sur les alcalis hydratés.. 342
GROVE. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse.. 408
GROVE. — Influence de la chaleur sur les éléments du type de Smée..... 93
GROVE. — Modification apportée à la pile de Smée. 92
GROVE (pile à l'acide azotique) 171
GROVE (pile à gaz de)..... 403
GROVE (pile au sulfate de cuivre)..... 250
GROVE (théorie de la pile à gaz de)..... 403
GRUM (pile à oxyde de fer fondu)..... 315
GUÉRIN. — Pile Leclanché à liquide immobilisé..... 275
GUÉRIN. — Pile du type Daniell à liquide immobilisé 253
GULCHER (pile à gaz de)..... 409
Gutta-percha (changement de signe d'électricité dans la)..... 548

H

HACHETTE & DESORMES. — Piles sèches..... 529
HAGENBACH. — Electricité produite par le frottement 546
HALSKE & SIEMENS. — Modification apportée au couple Daniell..... 253
HAMMEL. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre..... 14
HANKEL. — Changement du sens de la polarisation produite par des courants alternatifs..... 399
HANKEL. — Electricité développée par l'exposition des cristaux violet sombre de spat-fluor de Weardale.. 580
HANKEL. — Electricité produite par le dégagement des gaz..... 588
HANKEL. — Force électromotrice de contact..... 351
HANKEL. — Influence de la lumière sur l'état électrique des métaux en contact avec l'eau ou des dissolutions salines..... 55
HARE (pile ou déflagrateur galvanique de)..... 89
HAÛY. — Dégagement d'électricité par la pression.... 552
HAÛY. — Pyro-électricité... 468
HAÛY. — Table de quelques corps considérés sous le rapport de l'électricité produit par le frottement 544
HAWKINS. — Pile de Grove à électrode positive en fer. 173

HEEREN. — Position de l'aluminium dans la série voltaïque..... 44
HELLESEN (pile thermo-électrique de)..... 523
HELMHOLTZ. — Couches électriques limites..... 51
HELMHOLTZ. — Influence de la dilution sur la f. é-m. des piles..... 56
HELMHOLTZ. — Influence de l'agitation de l'eau le long des surfaces de platine polarisées..... ... 380
HÉRAUD (pile au chlorure mercureux)..... 292
HERROUN (expériences sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel)..... 223
HERSCHEL (pile à gaz de).... 410
HOCHIN (C.) & TAYLOR (H. A.). Forces électromotrices des amalgames... 166, 167 et 168
HOCHIN (C.) & TAYLOR (H. A.). Force électromotrice du couple Zn-(Cd + x Hg).... 169
HOCHIN (C.) & TAYLOR (H. A.). Force électromotrice du couple Zn-(Zn + x Hg).... 170
HOGÉ & PIGOTT (pile terrestre de)..... 534
HOLMES & BURKE (piles à acides et sels mélangés)..... 192
HOLTZ (machine à deux plateaux de verre de)..... 53[illegible]
HOORWEG. — Courants produits par le contact de deux métaux de même nature et dont les températures sont différentes .. 47[illegible]
HOORWEG. — Effet Peltier... 50[illegible]
HOORWEG (loi de)..... 35[illegible]
HOORWEG. — Origine de l'électricité développée par le frottement..... 5[illegible]
HOUSTON & THOMSON (pile régénérable de)..... 4[illegible]
HOWEL (pile au peroxyde de manganèse) ..... [illegible]
HUGHES (pile de)..... [illegible]
HUGHES. — Polarisation du fer par l'hydrogène ..... 3[illegible]
HULOT (pile de)..... ... [illegible]
HUMBERT & DEFONVIELLE (pile au chlore)..... 1[illegible]
Hydrogène (changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène ou l'[illegible] 3[illegible]
Hydrogène (polarisation par l')..... ..... 3[illegible]
Hydrogène (polarisation des électrodes par l')..... 3[illegible]
Hydrogène (tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une la[illegible] platine en contact a[illegible] ..... 3[illegible]
Hy[illegible]es (pile aux).... [illegible]

I

Inconvénient dans l'emploi du caoutchouc vulcanisé dans les machines électriques..... 543
Incrustation des vases poreux de l'élément Daniell. 230
Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux. 46
Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles..... 53
Influence de la lumière sur l'état électrique des métaux en contact avec l'eau ou des dissolutions salines..... 55
Influence des diaphragmes poreux sur la f. é-m. des piles..... 55
Influence de la dilution sur la f. é-m. des piles..... 56
Influence de la température et de l'état des métaux sur la f. é-m. des piles..... 57
Influence de l'électrode positive de la pile sur la quantité de calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique 63
Influence de la surface des électrodes sur l'intensité du couple voltaïque..... 69
Influence exercée dans la pile Daniell par des dimensions plus ou moins grandes des électrodes polaires..... 70
Influence de la chaleur sur les éléments du type de Smée..... 93
Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. des piles du type Zn - RSO^4 Aq. 98
Influence de l'électrode positive de la pile sur la quantité de calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique..... 100
Influence de la plus ou moins grande proportion d'acide sulfurique dans la solution de bichromate sur la f. é-m. et la résistance des piles..... 136
Influence de la chaleur sur la f. é-m et la résistance du couple zincHg-platine et bichromate..... 137
Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du couple au bichromate..... 142
Influence de la concentration et de la solution sur le couple zinc-cuivre et sulfate de magnésium..... 161
Influence du temps sur la f. é-m. du couple zinc-cuivre et eau de source.. 161
Influence de la concentration des solutions alcalines sur la f. é-m. du couple zincHg-platine..... 162
Influence de la fermeture du

circuit sur le couple zinc-cuivre sulfate de magnésium 162
Influence de la température sur le couple zinc-cuivre sulfate de magnésium.... 162
Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la f. é-m. du couple zincHg-platine..... 163
Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément de Grove..... 172
Influence de la température sur l'élément de Gandini. 212
Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du couple à acide chromique 213
Influence de la dilution des sels sur la f. é-m. des couples formés par deux métaux plongeant chacun séparément dans la solution d'un de leurs propres sels 225
Influence des diaphragmes poreux sur la f. é-m. des couples formés par deux métaux plongeant chacun séparément dans la solution d'un de leurs propres sels..... 227
Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 231
Influence de la dilution sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 232
Influence de la lumière sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... [illegible]
Influence de l'état des métaux sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... [illegible]
Influence de la surface des électrodes sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 2[illegible]
Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 2[illegible]
Influence du liquide interposé entre les solutions salines de l'élément Daniell sur sa f. é-m..... 2[illegible]
Influence de la température sur la pile de Beetz..... 2[illegible]
Influence de la température sur l'élément Marié-Davy 2[illegible]
Influence de l'agitation des électrodes, de la présence de l'air, de la concentration de l'électrolyte et de la température sur la f. é-m. de quelques couples à deux électrolytes..... 3[illegible]
Influence de la pression sur la différence électrique entre un liquide et un métal en contact..... 3[illegible]
Influence de l'agitation de l'eau le long des surfaces de platine polarisées..... 38
Influence de la f. é-m. de la pile sur la polarisation des électrodes..... 40
Influence des effets mécaniques sur les propriétés thermo-électriques des métaux..... 47

Influence de la fusion sur les propriétés thermo-électriques de quelques métaux 483
Influence de la position du plan de clivage principal sur le pouvoir thermo-électrique d'échantillons cubiques de bismuth et d'antimoine..... 491
Influence de la nature des corps placés sur les frottoirs de la machine électrique sur la longueur des étincelles produites..... 542
Influence de la substance dissoute sur le signe de l'électricité dégagée..... 574
Insectes électriques..... 595
Intensité du courant thermo-électrique avec divers couples, le couple zinc-cuivre étant pris pour unité. 482
Intensité (unité de)..... 7
Inversions thermo-électriques..... 496
Inversion du courant dans les couples..... 147
Iode (piles à l')..... 301
Iode (tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec l') 378

J

Jablochkoff (pile dite : auto-accumulateur de)..... 114
Jablochkoff (pile au sodium) 114
Jablochkoff (pile à l'azotate de potassium fondu)..... 314
Jacobi (pile au sulfate de cuivre)..... 220
Jacobini (pile au sulfate de cuivre)..... 254
Jahn (H.) — Influence de la dilution sur la f. é-m. des piles..... 56
Jahn (H.) — Polarisation galvanique..... 390
Jahn (H.) — Recherches sur les f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel. 224
Jahn (H.) — Relation entre l'énergie chimique et l'énergie des couples voltaïques..... 59
Jarriant (accumulateur de)..... 442 et 449
Jarriant-Goldner (pile au bichromate de potassium) 200
Jedlich & Csapo (pile à l'acide azotique)..... 183
Jenkin-Fleming. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
Jobert (pile thermo-électrique de)..... 514
Joule (définition)..... 8

JOULE. — Forces électromotrice de quelques éléments à deux liquides..... 319
JOULE (pile au peroxyde de plomb)..... 263
JOULIN. — Dégagement d'électricité par le frottement des courroies..... 55
JOURDAN (pile au silicate de sodium)..... 11
JULIEN (accumulateur de)... 44

K

KABATH (accumulateur à électrodes en feuilles de plomb) 421
KABATH (accumulateur à électrodes en plomb spongieux) 432
KALISCHER (accumulateur de) 439
KALISCHER. — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité?..... 571
KEMP. — Amalgamation du zinc..... 90
KEMP. — Piles terrestres et sous-marines... 532
KENDALL. — Dégagement d'électricité par l'occlusion de l'hydrogène..... 572
Kilogrammètre (définition).. 6
KITTLER (E.). — Différence de potentiel entre un métal et des liquides de concentration différentes.... 327
KITTLER. — Force électromotrice de l'élément Daniell 228
KITTLER. — Force électromotrice de l'élément Daniell, dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu 228
KITTLER. — Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 23
KITTLER. — Influence de la dilution sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 23
KITTLER (pile-étalon de)..... 23
KITTLER. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 14
KOCH (R.). — Changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène ou l'hydrogène 37
KOHLRAUSCH. — Couches électriques limites 5
KOHLRAUSCH. — Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique dilué 27
KOHLRAUSCH. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison

poreuse 408
KOHLRAUSCH. — Force électromotrice développée par les machines à frottement. 542
KOHLRAUSCH. — Polarisation galvanique de quelques métaux..... 381
KOHLRAUSCH. — Pouvoir thermo-électrique du couple argent allemand-fer.. 488
KOHLRAUSCH & THOMSON. Force électromotrice de contact..... 351
KOHLFURST (pile au sulfate de cuivre)..... 253
KONSTANTINOFF. — Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du couple au bichromate..... 142
KOOSEN (pile au permanganate de potassium)..... 196
KOOSEN (pile au brome)..... 300
KORNBLUH (accumulateur de) 446
KRIEG. — Rapport entre la polarisation et la nature de l'électrolyte..... 392
KROUCHKOLL. — Changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène ou l'hydrogène..... 376
KROUCHKOLL. — Courant engendré par le mouvement d'un métal dans un liquide..... 564
KROUCHKOLL. — Dégagement d'électricité produit par l'écoulement des liquides sous hautes pressions dans des tubes capillaires 559
KUHMAIER & SKENE (pile à mouvement mécanique).. 97
KUKLA (pile à acides et sels mélangés)..... 199
KUKLA (pile à l'acide chlorhydrique)..... 186

L

LABORDE. — Remarque sur la pile de Crova et Delhamuceau..... 96
LABORDE (pile de)..... 95
LACOMBE (pile à acides et sels mélangés)..... ... 193
La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité?..... 571
LAGRANGE & FABRE (pile de). 94
LALANDE & CHAPERON (prix de revient pratique de la pile de)..... 84
LALANDE & CHAPERON (pile à l'oxyde de cuivre)..... 280
LAMBRON. — Piles terrestres et sous-marines..... 533
LAPLACE & VOLTA. — Electricité produite par le dégagement des gaz..... 588
LAURIE (pile à l'iodure de zinc)..... 120
LAURIE (pile à l'iodure de cadmium) 121

LAURIE (A.-P.) (pile au sulfate d'aluminium)..... 225
LATIMER-CLARK. — Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu... 228
LATIMER-CLARK (pile-étalon au sulfate de mercure).... 288
LATIMER-CLARK. — Polarisation des électrodes composées de différents métaux dans diverses solutions..... 382
LA VALETTE & DELAURIER (pile au chlorure de zinc) 112
LAVOISIER. — Electricité produite par le dégagement des gaz..... 588
LAW (pile au chlorure d'ammonium)..... 106
LEBLANC (pile à l'acide chlorique)..... 186
LECLANCHÉ. — Action du poussier de charbon tassé autour des électrodes en charbon..... 52
LECLANCHÉ. — Influence de la surface des électrodes sur l'intensité du couple voltaïque..... 69
LECLANCHÉ (Pile au peroxyde de manganèse)..... 265
LECLANCHÉ (prix de revient pratique du cheval-heure de la pile)..... 84
LECLANCHÉ (réactions chimiques de la pile)..... 267
LECLANCHÉ-BARBIER (pile au peroxyde de manganèse). 274
LECLERC (F.) & PAYEN (C.) (accumulateur de)..... 433
LECYRE. — Fer amalgamé... 48
LEDEBOER. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
LENOIR (pile terrestre de)... 534
LENZ. — Changement qu'éprouve la f. é. m. des combinaisons galvaniques par l'effet de la chaleur 54
LENZ. — Polarisation des électrodes..... 377
LENZ. — Voltamètre à mercure..... 1[illegible]
LENZ & SAWELJEV. — Détermination de la polarisation de chacune des électrodes..... 406
LENZ & SAWELJEV. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse..... 407
LENZ & SAWELJEV. — Valeurs trouvées pour la polarisation de l'hydrogène. 368
LERMANTOFF. — Forces électromotrices des couples voltaïques moléculaires qui produisent le développement des épreuves photographiques au colodion humide..... 586
LEROUX (pile à acides mélangés)..... 187

LE ROUX. — Influence des effets mécaniques sur les propriétés thermo-électriques des métaux 478
LE ROUX (pile au chlore).... 298
LE ROUX. — Remarque sur la pile de Payerne..... 279
LE ROUX. — Remarque sur l'effet Thomson..... 501
LE ROUX. — Table des pouvoirs électro-thermiques. 502
LE ROUX. — Tableau comparatif des pouvoirs électro-thermique et thermo-électriques de quelques couples 503
LEUCHS (pile au peroxyde de manganèse)..... 277
LEUCHTENBERG (pile de)..... 94
L'évaporation d'un liquide produit-elle de l'électricité ?..... 570
LIAIS & FLEURY. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
LIAIS & FLEURY (pile à l'acide azotique) 184
LIBES. — Dégagement d'électricité par la pression.... 553
Limite de la charge de l'accumulateur Planté..... 419
LINARI & PALMIERI. — Batterie magnéto électro-tellurique..... 597
LINDIG. — Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles..... 53
LINDIG. — Variation de la f. é-m. avec la température 331
LIONEL-WEBER (pile au chlorure d'ammonium)..... 108
LIPPMANN. — Dépolarisation des électrodes par les dissolutions..... 384
LIPPMANN. — Electricité dégagée entre les surfaces de mercure et mouvements produits dans le mercure par la désoxydation de ce métal..... 567
Liquides réducteurs (polarisation spontanée dans les) 386
Liquides (propriétés thermo-électriques des)..... 504
Liquides oxydants (polarisation spontanée dans les). 385
Liquides (thermo-électricité des)..... 503
LITTLE & BREET. — Modifications apportées dans la pile à sable de Bagration 91
LOBSTEIN (pile au sulfate de plomb)..... 122
LODGE (pile-étalon de)..... 238
Lois des attractions et des répulsions électriques.... 537
Lois du courant musculaire 595
Lois de (J.) et (P.). Curie sur la pyro-électricité de la tourmaline et du quartz. 470
Loi de Edlund..... 499
Loi de Hoorweg 353
Longueur (unité de)..... 4
Lorsqu'une surface d'eau est électrisée, la vapeur qu'elle émet est-elle chargée de la même électricité ?..... 570

LOUIS-NAPOLÉON III (pile à électrodes identiques).... 307
LOURME. — Remarque sur la réaction chimique de la pile de Callaud au chlorure cuivrique..... 25

M

MACCALUSO. — Dépolarisation des électrodes par les dissolutions salines... 384
MACCALUSO. — Force électromotrice du platine dans son contact avec l'acide chlorhydrique..... 355
MACCALUSO. — Polarisation des électrodes par le chlore et l'hydrogène.... 369
Machine à plateau de verre de Ramsden..... 537
Machine à deux plateaux de verre de Holtz..... 538
Machines à frottement (force électromotrice développée par les)..... 541
Machines électriques (comparaison des)..... 541
Machines électriques (inconvénient dans l'emploi du caoutchouc vulcanisé dans les)..... 543
Machine rhéostatique de Planté..... 596
MAGNUS. — Courants thermo-électriques développés dans un fil dont une partie est écrouie et l'autre réduite..... 475
MAGRINI (F.). — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité ?..... 57
MAGRINI (F.). — Piles terrestres et sous-marines... 53
MAGUNNA. — Théorie de la pile à gaz de Grove..... 4
MAICHE (prix de revient pratique du cheval-heure de la pile de)..... 8
MAICHE (L.) (pile à mouvement mécanique de)..... 9
MAICHE (L.) (pile au chlorure d'ammonium)..... 1
MAICHE (L.) (pile à l'électrogène)..... 1
MAICHE (L.) (pile à l'acide azotique)..... 1
MAICHE (L.) (pile au chlorure stannique)..... 21
MAICHE (L.) — Régénération de la pile de Leclanché.. 27
MAICHE (L.) (pile à gaz de) . 41
MAICHE (L.) (pile régénérable de)..... 4
MALONEY (accumulateur de). 4
MAQUAY (pile au bichromate de potassium)..... 21
MARBACH. — Propriétés pyro-électriques de quelques cristaux bon conducteurs de l'électricité..... 49
[illegible]s & FARMER (pile

thermo-électriques de)... 518
MARIANINI.— Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m..... 19
MARIÉ-DAVY (pile au sulfate de mercure)..... 284
MARIÉ-DAVY (pile au chlorure de plomb)..... 293
MARIÉ-DAVY (pile au sulfate de plomb)..... 292
MATTEUCCI. — Courant musculaire..... 596
MATTEUCCI (couple à un seul métal et deux liquides)... 305
MATTEUCCI. — Dégagement d'électricité par combustion..... 589
MATTEUCCI (pile au soufre de)..... 302
MATTEUCCI. — Piles terrestres et sous-marines..... 532
MATTEUCCI. — Remarque sur la pile à gaz de Grove.... 403
MATTEUCCI. — Thermo-électricité des liquides..... 504
MATTEUCCI & BECQUEREL. — Dégagement d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux..... 582
MATTHIESSEN. — Table des pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport à l'argent..... 484
MATTHIESSEN. — Table des pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport au plomb à une température moyenne de 20°. 486
MATTHIESSEN & BUNSEN. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m..... 18
MAURI. — Dégagement d'électricité dû à l'action des acides et des solutions salines sur les métaux..... 583
MAURI. — Force électromotrice, résistance et consommation improductive des principaux couples voltaïques..... 330
MAURI (pile à acides et sels mélangés)..... 198
MAURI (pile au sulfate de plomb)..... 259
MAURI (pile au sulfate cuivreux)..... 296
MASCART. — Comparaison des machines électriques. 541
Masse (unité de)..... 5
MEIDINGER (pile au sulfate de cuivre)..... 254
MELLONI (pile thermo-électrique de)..... 511
MENNA APPARICIO (pile au sulfate de mercure)..... 285
Mercure (dégagement d'électricité produit par le frottement de certains corps mauvais conducteurs contre le)..... 556
Mercure (dégagement d'électricité dans la filtration du)..... 559
MERITENS (accumulateur de) 422
Métaux (classement au point de vue de leur f. é-m).... 18

Métaux (influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des)..... 46
Métaux amalgamés (force électromotrice des). 48 et 164
Métaux (force électromotrice due à l'action des liquides sur les)..... 150
Métaux (polarisation galvanique de quelques)..... 381
Métaux (influence des effets mécaniques sur les propriétés thermo-électriques des)..... 478
Métaux (influence de la fusion sur les propriétés thermo-électriques de quelques)..... 483
Métaux (pouvoirs thermo-électriques par rapport à l'argent)..... 484
Métaux (diathermansie des) 484
Métaux (électricité produite par le frottement des).... 548
Métaux (courants électriques obtenus par la flexion des) 554
Métaux (dégagement d'électricité produit par le contact de deux)..... 566
Méthode calorimétrique pour calculer la f. é-m. des piles..... 76
Méthode des constantes thermiques pour calculer la f. é-m des piles à un seul électrolyte..... 78
Méthode calorimétrique pour calculer la f. é-m. des piles à deux électrolytes ... 78
Méthode des constantes thermiques pour calculer la f. é-m. des piles à deux électrolytes..... 80 et 83
Méthode des équivalents électro-chimiques pour calculer la f. é-m. des piles à deux électrolytes... 80 et 83
Mètre (définition)..... 4
Mesure des f. é-m. thermo-électriques au contact d'un métal et d'un liquide..... 525
MEYLAN (E.) — Recherches sur les constantes électriques de la pile de Bunsen 177
MEYLAN (E.) — Recherches sur le couple au bichromate de potassium..... 210
MEYLAN (E.) — Théorie de la pile Sosnowski..... 185
MIERGUES. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 184
MINCHIN (pile photo-électrique de)..... 58[illegible]
Minéraux (série thermo-électrique des)..... 49[illegible]
MINOTTO (pile au sulfate de cuivre)..... 25[illegible]
Modifications apportées à la pile de Volta et dérivées . 9[illegible]
Modifications apportées au couple de Bunsen..... 18[illegible]
Modification de l'élément Leclanché..... 27[illegible]
MOLLOY & FITZ-GÉRALD (pile au chromate de chaux).. 29[illegible]
MONNIER (accumulateur de). 43[illegible]
Montage des piles. ..... 6[illegible]

MONTAUD (accumulateur de). 423
MORGAN (pile à la litharge) 283
MORIDE. — Dégagement d'électricité par l'immersion du charbon dans une dissolution saline..... 586
MORLEY (H. F.) — Théorie de la pile à gaz de Grove. 405
MORREN (pile thermo-électrique de)..... 513
MOSER (J.) — Modification apportée à la pile de Meidinger..... 255
MOUTHIER (pile au carbonate d'ammonium)..... 114
MOUTHIER (pile au sulfate ferreux de)..... 120
Moyennes en volts des différences de potentiel dues au contact: solides avec solides dans l'air..... 352
Moyennes en volts des différences de potentiel due au contact..... 359
MUIRHEAD (pile au sulfate de cuivre)..... 253
MUIRHEAD & CLARK (tableau comparatif entre la polarisation de l'élément Leclanché et l'élément de).. 271
MUIRHEAD & CLARK (pile au peroxyde de manganèse) 277
MÜLLER & WARREN DE LA RUE (pile au chlorure d'argent)..... 294
MÜNCH (pile de)..... 89
MUNNICH (pile de)..... 93

N

NAIRNE (machine à cylindre de verre de)..... 538
NAPOLI (R.) (pile de)..... 95
NEY (pile au carbonate de cuivre)..... 296
NÉZERAUX (accumulateur de) 439
NIAUDET. — Modification apportée à la pile de Smée. 92
NIAUDET. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
NIAUDET-BREGUET (pile au chlorure de chaux)..... 218
NOBILI. — Courant propre de la grenouille..... 599
NOÉ (pile thermo-électrique de)..... 515
NOLF (accumulateur de)..... 447
Nombre de kilogrammètres donnés par kilogramme par divers accumulateurs 462
Notation abrégée pour désigner un voltamètre..... 17
Nouveaux agglomérés pour pile Leclanché..... 274
NYSTROM (pile au bichromate de potassium)..... 212

OBERBECK. — Polarisation des électrodes produites par des courants alternatifs 397
OBERMEYER. — Influence de la fusion sur les propriétés thermo-électriques de quelques métaux 483
Observations de Du Moncel sur les éléments au sulfate de mercure 290
Occlusion de l'hydrogène (dégagement d'électricité par l') 572
OFFERSHAUS (pile à hélice de) 88
Ohm (définition) 6
O'KEENAN (E.) (pile au peroxyde de plomb) 263
O'KEENAN (E.) (pile au sulfate de cuivre) 246
OLFERS. — Pile de Grove à électrode positive en fer. 173
OMEGANCK. — Modification apportée au couple de Bunsen 18
Origine de l'électricité développée au contact de deux métaux différents 35
OTTO & GUERICHE (machine à globe de soufre de) 53
Oxyde cuivre (piles à l') 27
Oxyde ferrique (piles à l') ... 28
Oxyde de plomb (piles à l') . 28
Oxygène (changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'hydrogène ou l') 376
Oxygène (piles à l') 3
Oxygène (polarisation par l') 3
Oxygène (tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec l') 3
Ozone (polarisation par l') .. 3

P

PABST (pile au chlorure ferrique) 119
PABST (pile au chlorure de zinc) 112
PACINOTTI (pile thermo-électrique de) 522
PAGE. — Modifications apportées dans la pile de Volta 90
PALAGI (pile à chapelet au chlorure de sodium) 110
PALAGI. — Piles terrestres et sous-marines 5
Palladium hydrogéné (force électromotrice du platine et du) 15
PALMIERI (L.) — Dégagement d'électricité dû à l'action des liquides et des solutions salines sur les métaux 58
PALMIERI (L.) — Dégagement d'électricité par combustion 5

PALMIERI (L). — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité ? 571
PALMIERI & LINARI. — Batterie magnéto-électro-tellurique 597
PAPASOGLI & BARTOLI (pile au carbonate de sodium). 114
PAPASOGLI & BARTOLI (pile à l'hypochlorite de soude) 114
Papier (électricité produite par le frottement du)..... 547
PARELLE & VÉRITÉ (pile à ballon au sulfate de cuivre) 241
PAROT (accumulateur de)... 421
PARTZ (pile au bicromate d'ammonium) 141
PASTEUR. — Pyro-électricité des acides tartriques..... 471
PATERSON. — Modification apportée à la pile de Smée 92
PATTERSON (W.) — Dégagement d'électricité produit par le frottement de la vapeur d'eau..... 561
PAYEN (C.) & LECLERC (F.) (accumulateur de)..... 433
PAYERNE (pile au peroxyde de manganèse)..... 278
PECLET (pile au sulfate de cuivre)..... 259
PELLAT. — Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact.. 354
PELLAT. — Force électromotrice de contact..... 351
PELLAT. — Force électromotrice due au contact des métaux..... 351
PELLAT. — Forces électromotrices de contact déduites des expériences calorimétriques comparées aux f. é-m. des mesures électroscopiques..... 353
PELLAT. — Force électromotrice de combustion..... 592
PELLAT. — Influence de la lumière sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 232
PELLAT. — Précautions à prendre dans l'emploi de la pile de Latimer-Clark. 288
PELLAT. — Remarque sur les étalons du type Daniell.. 240
PELTIER. — Dégagement d'électricité produit par la décomposition des molécules d'eau de combinaison..... 573
PELTIER. — Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques..... 587
PELTIER (phénomène de).... 497
PENROSE & TROWBRIDGE. Remarque sur l'effet Thomson..... 501
PEPYS. — Action de l'air sur les couples..... 117
PERÉMÉ (pile au sulfate d'antimoine)..... ... 298
Permanganate de potassium (piles au)..... 220
Peroxyde de manganèse (piles au)..... 265

PETROUCHOFFOKG. — Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par d'autres solutions salines..... 228
PERRY & AYRTON.— Moyennes en volts des différences de potentiel dues au contact : solides avec solides dans l'air..... 352
PERRY & AYRTON.— Moyennes en volts des différences de potentiel dues au contact: solides avec les liquides et liquides avec les liquides..... 359
PERRY & AYRTON (pile étalon de)..... 116
PEZZER. — Rapport des surfaces des électrodes de l'accumulateur Planté.... 420
PEZZER & CARPENTIER (accumulateur de)..... 422
PFAFF. — Classement des métaux au point de vue leur f. é-m ..... 19 et 22
PFEIFER (accumulateur de) . 432
Phénomène analogue au phénomène de Peltier..... 510
Phénomène de Peltier..... 497
PHILIPPART (frères) (accumulateur de)..... 443
PHILIPPS DE SAINT-AUSTELL. Modification apportée à la pile de Smée..... 92
PIGOTT (pile sous-marine de). 535
PIGOTT & HOGÉ (pile terrestre de)..... 534
PIERLOT (pile au chlorur plomb).....
Pile de Aboilard au bic mate de potassium...
Pile à acide azotique e fer (réactions chimi de la).....
Pile à acide azotique e plomb de Rousse.....
Pile à l'acide chlorique (r tions chimiques de la
Pile à l'acide hypochlor (réactions chimiques d
Pile à l'acide picrique (r tions chimiques de la
Pile à l'alun (réactions miques de la).....
Pile à l'amalgame de (réactions chimiques la).....
Pile de Archereau à l'a azotique et au cuivre.
Piles appartenant au t M, Sm — M', S'm'.....
Pile de Arrot à électro identiques.....
Piles (association en tensi
Piles (association en qu tité) .....
Piles (association en séri
Piles à auge (force élect motrice des).....
Pile de Aymonnet à l'eau gale.....
Piles à l'azotate .....
Pile de Bagration au ch rure d'ammonium.....
Pile à ballon de Parelle

Vérité au sulfate de cuivre 241
Pile de Balsamo à acides et sels mélangés..... 199
Pile de Balsamo à électrodes identiques..... 306
Pile de Bartoli et Papasogli au carbonate de sodium. 114
Pile de Baudet au bichromate de potassium..... 206
Pile de Beaufils au sulfate de mercure..... 286
Pile de Becquerel à gaz oxygène (réactions chimiques de la)..... 304
Pile de Becquerel dite : pile à gaz oxygène..... 304
Pile de Becquerel au sulfate de plomb..... 291
Pile de Becquerel au sulfate de plomb (réactions chimiques de la)..... 291
Pile de Becquerel au sulfate de plomb (réactions thermiques de la)..... 291
Pile de Beetz au sulfate de cuivre..... 240
Pile de Bennet..... 101
Piles au bichromate..... 200
Pile au bichromate d'ammonium (réactions chimiques de la)..... 141
Pile au bichromate de Ducretet..... 132
Piles au bichromate de potassium 124
Pile au bichromate de sodium (réactions chimiques de la)..... 139
Pile au bisulfate de potassium (réactions chimiques de la)..... 111
Pile au bisulfite de sodium (réactions chimiques de la) 118
Pile de Blanc au soufre..... 302
Pile de Blanc au soufre (réactions chimiques de la) ... 303
Pile de Blair au carbonate de potassium..... 112
Pile de Boettger à l'acide sulfurique 186
Pile de Boettger au sulfate ferrique..... 119
Pile de Boettger au sulfate de magnésium 111
Pile-briquette de Brard..... 314
Pile de Brémond à l'oxyde ferrique 284
Pile de Brémond à l'oxyde ferrique (réactions chimiques de la)..... 284
Pile de Broglio au bisulfite de sodium..... 118
Piles au brome..... 300
Pile de Buchin et Tricoche au bisulfate de potassium 111
Pile de Buff à l'acide azotique..... 175
Pile de Buff à l'acide azotique et à l'aluminium..... 185
Pile de Buff au chlorure ferrique..... 199
Pile de Buff à électrodes identiques..... 307
Pile de Buff au sulfate de cuivre..... 242
Pile de Bunsen à l'acide azotique..... 175

Pile de Bunsen (quantité réelle d'acide utilisée dans la)..... 179
Pile de Bunsen (recherches de D'Arsonval sur les constantes électriques de la).. 177
Pile de Bunsen (recherches de E. Meylan sur les constantes électriques de la).. 177
Pile de Byrne au bichromate de potassium..... 134
Piles (calcul de la f. é-m. par la méthode des constantes thermiques des)..... 70
Pile de Callan au fer..... 93
Pile de Callan à acides et sels mélangés..... 192
Pile de Callan au sulfate ferreux..... 221
Pile de Callaud au chlorure cuivrique..... 258
Pile de Callaud au sulfate de cuivre..... 255
Pile de Camacho au bichromate de potassium..... 209
Pile au carbonate alcalin (réactions chimiques de la) 114
Pile au carbonate d'ammonium (réactions chimiques de la) 114
Pile de F. Carré au sulfate de cuivre..... 244
Pile de Carpentier au bichromate de potassium..... 135
Pile de Case au chlorate de potassium..... 313
Pile de Case au chlorate de potassium (réactions chimiques de la)..... 313
Pile de Case, au chlo chromique .....
Pile de Cauderay au chlo de sodium.....
Piles à charbon positif..
Pile de Chardin à l'acide cl hydrique .....
Pile de Chardin au sul de mercure.....
Pile à chapelet de Palagi chlorure de sodium...
Pile de Chapmann-Anc son à acides et sels r langés.....
Pile de Chuteaux au bich mate de potassium....
Pile de Clamond à l'oxy ferrique .....
Pile de Clark et Muirhead peroxyde de manganès
Piles au chlore.....
Pile au chlore de D'Arson (réactions chimiques la).....
Pile au chlore (réactions c miques de la).....
Piles aux chlorures.....
Piles au chlorure d'amm nium (réactions chimiqu des) .....
Piles au chlorure d'argent
Pile au chlorure d'arge (réactions chimiques de
Pile au chlorure d'arge (réactions thermiques la).....
Pile au chlorure de cha (réactions chimiques de l
Pile au chlorure chromiq

(réactions chimiques de la) 261
Pile au chlorure de cuivre (réactions chimiques de la) 258
Pile au chlorure cuivrique de Pollak (réactions chimiques de la)..... 258
Pile au chlorure cuivrique de Roudel (réactions chimiques de la)..... 217
Pile au chlorure ferrique (réactions chimiques de la) 119
Piles au chlorure mercurique 292
Pile au chlorure mercurique (réactions chimiques de la) 293
Piles au chlorure de plomb. 293
Piles au chlorure de sodium 109
Piles au chlorure de sodium (réactions chimiques des) 110
Pile au chlorure de zinc (réactions chimiques de la) 112
Pile de Coiffier à l'urine..... 113
Pile de Coleman au sulfate de cuivre..... 222
Piles (constantes voltaïques des)..... 65
Pile au chromate de calcium (réactions chimiques de la) 297
Pile de Crova et Delhaumuceau..... 95
Pile de Cruickshank..... 86
Pile de Daniell au chlorure de platine..... 215
Pile Daniell (influence exercée par les dimensions plus ou moins grandes des électrodes polaires dans la)..... 70
Pile de Daniel au sulfate de cuivre..... 227
Pile de D'Arsonval à acides mélangés..... 191
Pile de D'Arsonval à acides et sels mélangés..... 197
Pile de D'Arsonval à l'azotate d'argent..... 218
Pile de D'Arsonval à l'azotate de plomb..... 218
Pile de D'Arsonval au chlore 298
Pile de D'Arsonval au chlorure ferrique..... 217
Pile de D'Arsonval au sulfate de cuivre..... 249
Pile de Defonvielle et Humbert au chlore..... 120
Pile de Delaurier à acides et sels mélangés..... 194
Pile de Delaurier au bichromate de potassium..... 142
Pile de Delaurier au soufre. 303
Pile de Delaurier au soufre (réactions chimiques de la)..... 303
Pile de Delaurier au sulfate ferrique..... 199
Pile de Denys à l'oxyde de cuivre..... 279
Piles à dépolarisants divers 296
Piles à dépolarisants solides 262
Pile de Dering à acides et sels mélangés..... 192
Pile de Deroy à l'azotate de potassium..... 218
Pile de Desbordeaux au sulfate de zinc..... 119
Pile de Devos au chlorure d'ammonium..... 107
Piles diverses ..... 259 et 313
Pile à déversement de Radi-

guet au bichromate de potassium... 203
Pile de Doat à l'iode..... 301
Pile domestique au bichromate de potassium de Radiguet..... 203
Pile de Duchemin à l'acide picrique..... 192
Pile de Duchemin au chlorure ferrique..... 216
Pile de Duchemin au chlorure ferrique (réactions chimiques de la)..... 216
Pile de Du Moncel à l'azotate d'ammonium.. 110
Pile de Dun au permanganate de potassium..... 220
Pile de Dupré à l'acétate de cuivre..... 221
Pile de Dupré à acides et sels mélangés..... 197
Pile à l'eau régale (réactions chimiques de la)..... 121
Piles (échauffement des)..... 52
Pile de Eisenlorh au sulfate de cuivre..... 242
Pile de Eisenmann au tungstate de sodium... 120
Pile à l'électrogène de L. Maîche..... 105
Piles à électrolyte dépolarisant..... 118
Piles à deux électrolytes (méthode pour calculer la f. é-m. des)..... 78 et 80
Piles à deux électrolytes (méthode des équivalents électrochimiques pour calculer la f. é-m. des).. 80 et 83
Piles à un seul électr
(calcul de la f. é-m. d
Piles à un seul électr
(méthode des consta
thermiques pour calc
la f. é-m. des).....
Piles à électrodes de c
bon.....
Pile à électrodes de char
sans métaux (de D. T
masi et Radiguet)....
Piles à électrodes identiq
Piles à deux électrolytes.
Piles dont l'électrolyte
constitué par une su
tance à l'état de fus
ignée.....
Pile de Erkmann à mou
ment mécanique.....
Pile à l'étain (réactions c
miques de la).....
Pile étalon de Ayrton
Perry.....
Pile étalon de A. Fleming
Pile étalon de Kittler....
Pile étalon de Latimer-Cl
au sulfate de mercure.
Pile étalon de Lodge.....
Pile étalon du Post-Office
Londres (ancien modèl
Pile étalon du Post-Office
Londres (nouveau mod
Piles dont la solution aci
lée se trouve entretenue
de l'acide sulfurique c
tenu dans un vase pore
Pile de Fabre et Lagrang
Pile de Fabri et Ravaglia..
Pile de Favre à l'acide ch

mique 213
Pile de Favre à l'acide hypochloreux 186
Pile de Fechner au sulfate de cuivre..... 298
Pile au ferromanganèse de Rousse 185
Pile de Figuier au chlorure ferrique..... 119
Pile de Fitz-Gérald et Molloy au chromate de calcium. 297
Pile de Fonvielle et Déhérain au bioxyde d'hydrogène..... 119
Piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions salines (tableau des f. é-m. des)..... 158
Piles formées par le zinc, le cuivre et diverses dissolutions salines (tableau des f. é m. des)..... 157
Pile de Fortin au chlorure d'ammonium 107
Pile de Frascara à l'ammoniaque..... 259
Pile de Füller au bichromate de potassium..... 212
Pile de Fyfe au sulfate de cuivre 121
Pile de Gaiffe au chlorure d'argent 293
Pile de Gaiffe au minium.... 283
Pile de Gaiffe au peroxyde de manganèse..... 277 et 278
Pile de Gaiffe au sulfate de cuivre 243
Piles galvanocaustiques de Chardin. 125, 126, 127 et 128
Piles galvanocaustiques de Boisseau du Rocher. 129 et 130
Pile galvanocaustique de Trouvé..... 130
Pile de Gandini au bichromate de potassium..... 212
Pile de Gaugain au sulfate de mercure 286
Piles à gaz 402
Pile à gaz de Becquerel..... 411
Pile à gaz de Grove 403
Pile à gaz de Grove (théorie de la)..... 403
Pile à gaz de Gulcher..... 409
Pile à gaz de A. S. Herschel 410
Pile à gaz de L. Maiche..... 411
Pile à gaz de Ritter..... 402
Pile à gaz de Smith 409
Pile à gaz de Zenger..... 412
Pile de Gérardin au chlorure ferrique... 199
Pile de Gladstone et Tribe à l'azotate de cuivre..... 122
Pile de Goarant de Tromelin au bichromate de potassium..... 212
Pile de Grenet au bichromate de potassium..... 124
Pile de Grenet au sulfate de mercure 285
Pile de Grezel à électrodes en charbon ..... 306 et 312
Pile de Grezel à électrodes en cuivre..... 312
Pile de Grove à l'acide azotique..... 171
Pile de Grove à électrode positive en fer..... 172
Pile de Grove au sulfate de

cuivre 250
Pile de Hare ou déflagrateur galvanique 89
Pile à hélice de Offershaus.. 88
Pile de Héraud au chlorure mercureux..... 292
Pile de Holmes et Burke à acides et sels mélangés... 192
Pile de Howel au peroyde de manganèse..... 277
Pile de Hughes..... 93
Pile de Hulot..... 93
Piles à hypochlorite 218
Piles (influence de la chaleur sur la f. é-m. des) 53
Piles (influence des diaphragmes sur la f. é-m. des)..... 55
Piles (influence de la dilution sur la f. é-m. des).... 56
Piles (influence de la température et de l'état des métaux sur la f. é-m. des) 57
Piles (influence de la plus ou moins grande proportion d'acide sulfurique dans la solution de bichromate sur la f. é-m et la résistance des) 136
Piles à l'iode..... 301
Pile à l'iode (réactions chimiques de la)..... 301
Pile de Jablochkoff, dite : auto-accumulateur 114
Pile de Jablochkoff à l'azotate de potassium fondu..... 314
Pile de Jablochkoff au sodium 114
Pile de Jacobi au sulfate de cuivre..... 23
Pile de Jacobini au sulfate de cuivre..... 25
Pile de Jarriant-Goldner au bichromate de potassium 20
Pile de Jedlich et Csapo à l'acide azotique..... 18
Pile de Joule au peroxyde de plomb..... 26
Pile de Jourdan au silicate de sodium..... 11
Pile de Kohlfürst au sulfate de cuivre..... 25
Pile de Koosen au brome... 30
Pile de Koosen au permanganate de potassium..... 19
Pile de Kukla à l'acide chlorhydrique 18
Pile de Kukla à acides et sels mélangés 19
Pile de Laborde..... 9
Pile de Lacombe à acides et sels mélangés 19
Pile de Lacombe à acides mélangés (réactions chimiques de la)..... 19
Pile de F. de Lalande et G. Chaperon à l'oxyde de cuivre 28
Pile de Laurie à l'iodure de cadmium..... 1
Pile de Laurie à l'iodure de zinc 1
Pile de Laurie au sulfate d'aluminium 22
Pile de La Valette et Delaurier au chlorure de zinc.. 11
Pile de Law au chlorure d'ammonium..... 16

Pile de Leblanc à l'acide chlorique..... 186
Pile Leclanché (force de polarisation suivant que le charbon est en poudre fine ou en poudre grossière)..... 271
Pile Leclanché à liquide immobi isé. 275
Pile Leclanché au peroxyde de manganèse 265
Pile Leclanché (travail électrique annuel correspondant à un dépôt de cuivre dans un voltamètre à sulfate de cuivre). 271
Pile Leclanché-Barbier sèche 275
Pile de Leuchs au peroxyde de manganèse 277
Pile de Leuchtenberg 94
Pile de Leroux à acides mélangés..... 187
Pile de Le Roux au chlore... 298
Pile de Liais et Fleury à l'acide azotique..... 184
Pile de Lionel-Weber au chlorure d'ammonium... 108
Pile à la litharge (réactions chimiques de la). 283
Piles à deux liquides..... 72
Piles à un seul liquide..... 70
Piles à un seul liquide (force électromotrice des). 157, 158, 159.....et 160
Pile de Lobstein au sulfate de plomb 122
Pile de Louis-Napoléon III à électrodes identiques... 307
Pile magnéto-chimique..... 598
Pile de L. Maiche à l'acide azotique..... 184
Pile de L. Maiche au chlorure d'ammonium 102
Pile de L. Maiche au chlorure stannique..... 216
Pile de L. Maiche à mouvement mécanique 97
Pile de Marié-Davy au chlorure de plomb..... 293
Pile de Marié-Davy au sulfate de mercure..... 284
Pile de Marié-Davy au sulfate de plomb..... 292
Pile de Maquay au bichromate de potassium 214
Pile de Matteucci au soufre. 302
Pile de Mauri à acides et sels mélangés..... 198
Pile de Mauri au sulfure cuivreux (réactions chimiques de la) 296
Pile de Mauri au sulfure de plomb 259
Pile de Meidinger au sulfate de cuivre 254
Pile de Menna Apparicio au sulfate de mercure..... 285
Piles (méthode calorimétrique pour calculer la f. é-m. des) 76
Pile de Minotto au sulfate de cuivre.... 253
Piles (montage des) 64
Pile de Morgan à la litharge 283
Pile de Mouthier au carbonate d'ammonium..... 114
Pile de Mouthier au sulfate ferreux..... 120

Piles à mouvement mécanique..... 96
Pile à mouvement mécanique de Becquerel..... 96
Pile de Muirhead au sulfate de cuivre..... 253
Pile de Münch..... 89
Pile de Munnich..... 93
Pile de R. Napoli..... 95
Pile de Ney au carbonate de cuivre..... 296
Pile de Niaudet-Breguet au chlorure de chaux..... 218
Pile de Nystrom au bichromate de potassium 212
Pile de O'Keenan au peroxyde de plomb..... 263
Pile de O'Keenan au sulfate de cuivre..... 246
Piles aux oxydes..... 262
Piles à l'oxyde de cuivre 279
Pile à l'oxyde de cuivre (réactions chimiques de la).... 281
Pile à l'oxyde de cuivre (réactions thermiques de la).. 282
Piles à l'oxyde ferrique..... 283
Pile à oxyde de fer fondu.... 315
Piles à l'oxyde de plomb.... 283
Piles à l'oxygène..... 302
Pile de Pabst au chlorure ferrique..... 119
Pile de Pabst au chlorure de zinc..... 112
Pile de Papasogli et Bartoli à l'hypochlorite de soude 114
Pile de Partz au bichromate d'ammonium..... 141
Pile de Payerne au peroxyde de manganèse..... 278
Pile de Peclet au sulfate de cuivre.....
Pile de Pérémé au sulfate d'antimoine .....
Piles au permanganate de potassium..... ....
Pile au permanganate de potassium (réactions chimiques de la) .....
Piles au peroxyde de manganèse.....
Pile au peroxyde de manganèse de Leclanché-Barbier..... .....
Pile au peroxyde de plomb (réactions chimiques de la
Pile photo-électrique de Borgmann.....
Pile photo-électrique de Minchin.....
Pile photo-électrique de Saür
Pile de Pierlot au chlorure de plomb.....
Pile de Pinkus au chlorure d'argent. .....
Pile de Poggendorff au bichromate de potassium 124 et.....
Pile de Pollak au chlorure de cuivre.....
Pile de Ponci au bichromate de potassium.....
Pile de Ponci au chlorure ferrique (réactions chimiques de la).....
Pile portative de Breton....
Pile de Prax au chlorure d'ammonium.....
Pile à pression de Zazareff...

Piles (prix de revient pratique du cheval-heure de diverses) 84
Pile de Pulvermacher..... 98
Pile de Putot au chlorochromate de potassium 141
Pile de Raoult au sulfate de cuivre 242
Piles régénérables..... 463
Pile régénérable de Houston et Thomson..... 464
Pile régénérable de L. Malche 464
Pile régénérable de Zenger.. 464
Pile de Regnauld au chlorure de platine..... 222
Pile de Regnauld à électrodes identiques..... 307
Pile de Regnauld au sulfate de cadmium..... 221
Pile de Reinch à l'eau régale 188
Pile de Remark au sulfate de cuivre..... 244
Pile à renversement de Trouvé au sulfate de mercure.... 286
Pile de E. Reynier au sulfate de cuivre..... 249
Pile de Ritter au tellure 123
Pile de De la Rive au peroxyde de plomb..... 262
Pile de Roberts à l'étain 118
Pile de Roberts au permanganate de potassium 143
Pile de Roberts au peroxyde de plomb..... 263
Pile de Roudel à l'acide chlorhydrique 91
Pile de Roudel au chlorure double de mercure et de potassium 217
Pile de Rouillon à l'eau régale 191
Pile de Rousse à l'acide azotique et alliage de zinc et d'antimoine 186
Pile de Roussse à l'acide azotique et au fer..... 185
Pile de Rousse à l'azotate mercureux. 218
Pile de Rousse au permanganate de potassium..... 220
Pile de Ryhiner au sulfate de cuivre..... 250
Pile à sable de Bagration.... 91
Pile de Salleron et Renoux au chlorate de potassium... 193
Pile de Savary au soufre.... 303
Pile de Schoenbein à acides mélangés..... 187
Piles sèches 529
Pile sèche de Berhens..... 530
Pile sèche de Buff..... 531
Pile sèche de Déluc 530
Pile sèche de Shellford-Bidwell 531
Pile sèche de Watkins..... 530
Pile sèche de Zamboni..... 530
Piles aux sels divers 110
Pile de Selmi au sulfate de potassium..... 111
Pile de Senet à l'alun de fer. 219
Pile shuntée (force électromotrice et résistance d'une) 68
Pile siphoïde de (C.) Baudet au bichromate de potassium 207
Pile de Skene et Kuhmaier

à mouvement mécanique. 97
Pile de Skrivanow au chlorure d'argent..... 294
Pile de Skrivanow au chlorure de mercure ammoniacal..... 297
Pile de Slater au bichromate de potassium..... 213
Pile de Smée..... 92
Pile au sodium (réactions chimiques de la)..... 114
Piles au soufre..... 302
Pile sous-marine de Pigott.. 535
Pile de Sosnowski à acides mélangés..... 188
Pile de Stohrer à l'alun..... 110
Pile de Sturgeon..... 93
Piles aux sulfates..... 219
Pile au sulfate de cadmium (réactions chimiques de la) 221
Pile au sulfate de cuivre de Cardarelli..... 256
Pile au sulfate ferreux (réactions chimiques de la).... 120
Pile au sulfate ferrique (réactions chimiques de la)... 119
Piles au sulfate de mercure. 284
Piles au sulfate de plomb... 291
Pile au sulfate de potassium (réactions chimiques de la) 112
Pile terrestre de Hogé et Pigott..... 534
Pile terrestre de Lenoir..... 534
Piles terrestres et sous-marines..... 532
Pile de Thann à l'acide chlorochromique..... 191
Piles thermo-électriques..... 511
Pil[illegible]rmo-électriques de Becquerel.... 514, 520 e
Pile thermo-électrique de Bleekrode.....
Pile thermo-électrique de Buff.....
Pile thermo-électrique de Bunsen.....
Pile thermo-électrique de Chaudron.....
Pile thermo-électrique de Clamond.....
Pile thermo-électrique de Clamond et Carpentier...
Piles thermo-électrique dont les éléments du couple sont constitués par deux corps simples (métal ou métalloïde).....
Pile thermo-électrique de Gaugain.....
Pile thermo-électrique de Hellesen.....
Pile thermo-électrique de Jobert.....
Pile thermo-électrique de Marcus et Farmer.....
Pile thermo-électrique de Melloni.....
Pile thermo-électrique de Morren.....
Pile thermo-électrique de Noé.....
Pile thermo-électrique de Pacinotti.....
Pile thermo-électrique de Riatti.....
Piles thermo-électriques (tableau des f. é-m. des).....
Pile thermo-électrique de (A.)

Thenard 514
Pile de Thomsen au bichromate de potassium..... 213
Pile de Thomson au sulfate de cuivre..... 245 et 256
Pile de D. Tommasi au bichromate de sodium..... 139
Pile à électrodes en charbon 308
Pile de D. Tommasi au graphite..... 94
Pile de D. Tommasi au magnésium..... 122
Pile de Torregiani au carbonate alcalin 113
Pile à treuil de Radiguet au bichromate de potassium 201
Pile à treuil de Trouvé 134
Pile de Trouvé au sulfate de cuivre..... 250
Pile de Trouvé-Callaud au sulfate de cuivre 255
Pile de Tyer à l'acide sulfurique dilué..... 92
Pile de Tyer au peroxyde de manganèse..... 277
Piles du type Daniell..... 241
Piles du type Daniell à sable 253
Piles du type Daniell sans diaphragmes..... 254
Piles du type de l'élément Grove (force électromotrice de quelques)..... 318
Pile du type Zn-R, SO^4H^2 Aq (influence de l'électrode positive sur la f. é-m. des) 98
Pile de Uelsmann à l'acide azotique..... 174
Pile de Upward au chlore... 299
Pile de Van den Eynde au sulfate d'aluminium 219
Pile de Vergnes à acides et sels mélangés.. 194
Pile de Vérité au sulfate de cuivre..... 256
Pile de Volta 85
Pile de Volta (modifications apportées à la) 90
Pile de Walker..... 94
Pile de Warren de la Rue et Müller au chlorure d'argent..... 294
Pile de Weare..... 91
Pile de Weare au chlorure cuivrique..... 217
Pile de Wheatstone à l'amalgame de zinc..... 122
Pile de Wigner à acides mélangés..... 187
Pile de Wilbrand au sulfate ferreux..... 219
Pile de Woehler et Weber à électrodes identiques..... 306
Pile de Wolcott - Gibbs à acides et sels mélangés.. 193
Pile de Wollaston 87
Pile de Zalinski à acides mélangés..... 187
Pile de Zalinski au chlorure de sodium..... 109
Pile de Zalinski-Mikorski à acides mélangés..... 187
Pile de Zalinski-Mikorski à l'acide azotique..... 121
PILLEUX (accumulateur de).. 455
PINKUS (pile au chlorure d'argent)..... 296
PLANTÉ (accumulateur de)... 414
PLANTÉ (accumulateur à la-

mes de plomb parallèles de) 416
PLANTÉ. — Formation rapide des couples secondaires à lames de plomb..... 418
PLANTÉ (machine rhéostatique de) 596
PLANTÉ. — Théorie sur les accumulateurs à électrodes de plomb..... 434
Plantes (électricité des)..... 594
Platine (dégagement d'électricité produite par le frottement du sélénium contre le)..... 551
Platine hydrogéné (force électromotrice du palladium et du)..... 155
Platine-platiné (force électromotrice du)..... 335
Plomb (table des pouvoirs thermo-électriques des métaux à une température moyenne de 20° par rapport au)..... 486
Plomb (table des pouvoirs thermo-électriques rapportés au)..... 487
POGGENDORFF. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m .. 23 et 40
POGGENDORFF. — Détermination de la polarisation de chacune des électrodes 406
POGGENDORFF. — Force électromotrice de quelques couples à acide sulfurique dilué..... 14[illegible]
POGGENDORFF. — Force électromotrice de l'élément de Grove..... 3[illegible]
POGGENDORFF. — Modification apportée à la pile de Smée..... [illegible]
POGGENDORFF. — Modifications apportées à la pile de Volta..... [illegible]
POGGENDORFF (pile au bichromate de potassium 124 et..... [illegible]
POGGENDORFF & BECQUEREL. Force électromotrice de quelques couples à acide sulfurique étendu..... [illegible]
Poissons électriques..... [illegible]
Polarisation par l'hydrogène [illegible]
Polarisation par le chlore... [illegible]
Polarisation des électrodes par le chlore et l'hydrogène..... [illegible]
Polarisation par l'oxygène.. [illegible]
Polarisation par l'ozone..... [illegible]
Polarisation des électrodes. [illegible]
Polarisation galvanique du platine dans l'eau .... [illegible]
Polarisation galvanique de quelques métaux..... [illegible]
Polarisation des électrodes de mercure pendant l'électrolyse de l'azotate mercureux ..... [illegible]
Polarisation des électrodes composées de différents métaux dans diverses solutions..... [illegible]
Polarisation remanente..... [illegible]
[illegible]n spontanée dans [illegible]xydants...

Polarisation spontanée dans les liquides réducteurs... 386
Polarisation spontanée dans les liquides ni oxydants ni réducteurs 387
Polarisation par les liquides ou les solides..... 389
Polarisation galvanique..... 390
Polarisation (capacité de)... 394
Polarisation des électrodes produites par des courants alternatifs..... 397
Polarisation produite par des courants alternatifs (changement du sens de la).... 399
Polarisation singulière des électrodes..... 400
Polarisation des électrodes (influence de la f. é-m. de la pile sur la)..... 405
Polarité électrostatique par les vibrations..... 554
POLLAK (pile au chlorure de cuivre)..... 257
PONCI (pile au bichromate de potassium) 141
PONCI (pile au chlorure ferrique)..... 216
PONTHIÈRE. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 15
POOLE LEVISON. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
Porcelaine (électricité produite par le frottement de la)..... 547
Potassium (force électromotrice des amalgames de zinc et de)..... 165
Potassium (piles au bichromate de)..... 124
POUILLET. — Dégagement d'électricité produit par la décomposition des molécules d'eau de combinaison..... 573
POUILLET. — Dégagement d'électricité par combustion 589
Pouvoirs électro-thermiques 502
Pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport à l'argent..... 484
Pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport au plomb à une température moyenne de 20°..... 486
Pouvoirs thermo-électriques de quelques corps par rapport au plomb..... 487
Pouvoirs électro-thermiques et thermo-électriques de quelques couples..... 503
PRAX (pile au chlorure d'ammonium)..... 107
Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 14
PREECE. — Influence de la chaleur sur la f. é-m. et la résistance du couple zingHg-platine et bichromate..... 134
PREECE. — Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 231

Prix de revient pratique du cheval-heure de diverses piles..... 84
Procédé pour reconnaître si une solution de bichromate est épuisée..... 140
Production d'électricité basée sur la capillarité..... 560
Propriétés pyro-électriques de quelques cristaux bons conducteurs de l'électricité 495
Propriétés thermo-électriques de liquides..... 50
Puissance (unité de)..... 6
PULVERMACHER (chaîne galvanique de)..... 9
PULVERMACHER (pile de)..... 9
PUTOT (pile au chlorochromate de potassium)..... 14
Pyro-électricité 49
Pyro-électricité des acides tartriques 47

Q

Quantité d'électricité que divers appareils producteurs d'électricité peuvent débiter en un temps donné..... 541
Quantité réelle d'acide azotique utilisée dans la pile de Bunsen..... 179
Quantité (unité de)..... 7
QUINCKE. — Courants électriques produits par l'immersion successive de deux électrodes de mercure dans un liquide..... 55
QUINCKE. — Dégagement d'électricité produit par le mouvement des liquides au travers des espèces capillaires..... 55
QUINTUS ICILIUS. — Remarque sur le phénomène de Peltier 49

R

RADIGUET (pile à déversement au bichromate de potassium)..... 203
RADIGUET (pile domestique au bichromate de potassium)..... 203
RADIGUET (siphon pour pile) 203
RADIGUET (pile à treuil au bichromate de potassium).. 201
RADIGUET & (D.) TOMMASI (pile à électrodes de charbon sans métaux)..... 30
RAMSDEN (machine à plateau de verre de)..... 59
RAOULT. — Constance de l'élément Daniell considéré comme étalon.....
RAOULT (expérience sur l

f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel... 223
RAOULT. — Forces électromotrices de quelques couples à deux liquides..... 320
RAOULT. — Force électromotrice du couple platine-platine, chaque électrode plongeant dans un liquide différent..... 327
RAOULT. — Forces électromotrices des couples platine-platine et platine-or..... 388
RAOULT. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse.. 407
RAOULT. — Influence de la température et de l'état des métaux sur la f. é-m. des piles..... 57
RAOULT. — Influence de l'état des métaux sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 233
RAOULT. — Influence du liquide interposé entre les solutions salines de l'élément Daniell sur sa f. é-m. 234
RAOULT. — Influence de l'agitation des électrodes, de la présence de l'air, de la concentration de l'électrolyte et de la température sur la f. é-m. de quelques couples à deux électrolytes 324
RAOULT (pile au sulfate de cuivre)..... 242
RAOULT. — Polarisation par l'hydrogène..... 365
RAOULT. — Polarisation par le chlore..... 369
RAOULT. — Polarisation par l'oxygène..... 372
RAOULT. — Polarisation spontanée dans les liquides oxydants..... 385
RAOULT. — Polarisation spontanée dans les liquides réducteurs..... 386
RAOULT. — Polarisation spontanée dans les liquides ni oxydants ni réducteurs... 387
RAOULT. — Polarisation par les liquides ou les solides 389
RAOULT. — Recherches sur les calories transmissibles au circuit..... 64
RAOULT. — Valeurs trouvées pour la polarisation de l'hydrogène..... 368
Rapport entre la polarisation et la nature de l'électrolyte..... 392
Rapport des surfaces des électrodes de l'accumulateur Planté..... 420
RAVAGLIA & FABRI (pile de). 101
RAYLEIGH. — Observation sur la pile-étalon de Latimer-Clark..... 289
Réactions chimiques des piles au chlorure d'ammonium..... 108

Réactions chimiques des piles au chlorure de sodium 110
Réactions chimiques de la pile à l'alun..... 110
Réactions chimiques de la pile au bisulfate de potassium..... 111
Réactions chimiques de la pile au sulfate de potassium 112
Réactions chimiques de la pile au chlorure de zinc.. 112
Réactions chimiques de la pile au carbonate de sodium..... 114
Réactions chimiques de la pile au sodium..... 114
Réactions chimiques de la pile au carbonate d'ammonium..... 114
Réactions chimiques de la pile au bisulfite de sodium..... 118
Réactions chimiques de la pile à l'étain 118
Réactions chimiques de la pile de Figuier au chlorure ferrique 119
Réactions chimiques de la pile de Pabst au chlorure ferrique 119
Réactions chimiques de la pile au sulfate ferrique .. 119
Réactions chimiques de la pile au chlore 120
Réactions chimiques de la pile au sulfate ferreux... 120
Réactions chimiques de la pile à l'eau régale..... 1
Réactions chimiques de la pile à l'amalgame de zinc 1
Réactions chimiques de la pile de Gladstone et Tribe 1
Réactions chimiques de la pile au bichromate de potassium..... 1
Réactions chimiques de la pile au bichromate de sodium..... 1
Réactions chimiques de la pile au bichromate d'ammonium 14
Réactions chimiques de l'élément de Grove ou de Bunsen et de leurs dérivés..... 17
Réactions chimiques de la pile à l'acide azotique et au fer..... 18
Réactions chimiques de la pile à l'acide chlorique ... 18
Réactions chimiques de la pile à l'acide hypochloreux..... 18
Réactions chimiques de la pile à l'acide picrique... 19
Réactions chimiques de la pile Lacombe à acides et sels mélangés 19
Réactions chimiques de la pile au permanganate de potassium..... 19
Réactions chimiques de la pile de Duchemin au chlorure ferrique..... 21
Réactions chimiques de la pile de Ponci au chlorure

ferrique..... 216
Réactions chimiques de la pile de Weare au chlorure cuivrique..... 217
Réactions chimiques de la pile au chlorure de chaux 218
Réactions chimiques de la pile au sulfate de cadmium 221
Réactions chimiques de l'élément Daniell..... 230
Réactions chimiques de la pile de Callaud au chlorure de cuivre..... .. 258
Réactions chimiques de la pile au chlorure chromique... 261
Réactions chimiques de la pile au peroxyde de plomb 262
Réactions chimiques de la pile Leclanché..... 267
Réactions chimiques et thermiques de la pile à l'oxyde de cuivre..... 281
Réactions chimiques de la pile à la litharge..... 283
Réactions chimiques de la pile de Brémond à l'oxyde ferrique..... 284
Réactions chimiques de la pile de Becquerel au sulfate de plomb..... 291
Réactions chimiques de la pile au chlorure mercureux..... 293
Réactions chimiques de la pile au chlorure d'argent. 295
Réactions chimiques de la pile de Mauri au sulfure cuivreux..... 296
Réactions chimiques de la pile au chromate de calcium..... 297
Réactions chimiques de la pile de d'Arsonval au chlore..... 299
Réactions chimiques de la pile à l'iode..... 301
Réactions chimiques de la pile de Blanc au soufre... 303
Réactions chimiques de la pile de Delaurier au soufre..... 303
Réactions chimiques de la pile de Becquerel à gaz oxygène..... 304
Réactions chimiques de la pile de Case au chlorate de potassium..... 313
Réactions chimiques de la pile photo-électrique de Saür 580
Réactions thermiques de la pile de Becquerel au sulfate de plomb 291
Réactions thermiques de la pile au chlorure d'argent 295
Recherches de d'Arsonval sur les constantes électriques de la pile de Bunsen 177
Recherches de Divers sur les réactions chimiques qui se produisent dans la pile Leclanché..... 269
Recherches de H. Jahn sur les f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel.. 224

Recherches de E. Meylan sur les constantes électriques de la pile de Bunsen 177
Recherches de E. Meylan sur les couples au bichromate de potassium 210
Régénération de l'élément de Lalande et Chaperon..... 283
REGNAULD.— Expériences sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel..... 222
REGNAULD. — Force électromotrice des métaux amalgamés..... 164
REGNAULD. — Forces électromotrices des piles qui dérivent de celle de Doat... 301
REGNAULD.— Forces électromotrices des amalgames de zinc et de potassium. 329
REGNAULD. — Influence des diaphragmes poreux..... 55
REGNAULD. — Influence de la dilution des sels sur la f. é-m. des couples formés par deux métaux plongeant chacun séparément dans la solution d'un de leurs propres sels..... 225
REGNAULD, — Influence des diaphragmes poreux sur la f. é-m. des couples formés par deux métaux plongeant chacun séparément dans la solution d'un de leurs propres sels 227
REGNAULD. — Influence de la dilution sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 23
REGNAULD (pile au chlorure de platine) 22
REGNAULD (pile à électrodes identiques)..... 30
REGNAULD (pile au sulfate de cadmium)..... 22
REGNAULD. — Zinc amalgamé 4
REGNAULD & WHEATSTONE. Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux..... 4
REICH & FOX. — Piles terrestres et sous-marines..... 53
REICH & SAUSSURE. — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité ? 57
REINSCH. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 18
REINCH (pile à l'eau régale) . 18
Relation entre l'énergie chimique et la f. é-m. de quelques couples voltaïques..... 5
Relation entre l'énergie chimique et l'energie électrique des couples voltaïques..... 5
Relation entre les propriétés thermo-électriques, la résistance électrique et la dureté de l'acier 52
REMARK (pile au sulfate de cuivre)..... 24
RENOUX & SALLERON (pile

au chlorate de potassium) 193
Résistance (unité de) 6
Résistance des piles..... 68
REYNIER (accumulateur de). 426
REYNIER (accumulateur au cuivre) 454
REYNIER (accumulateur au zinc) 452
REYNIER. — Coefficient de baisse des accumulateurs 462
REYNIER. — Constantes de l'accumulateur Planté.... 420
REYNIER. — Etalon pour la mesure des f. é-m..... 115
REYNIER. — Force électromotrice maxima et minima de quelques couples à un seul électrolyte..... 153
REYNIER. — Forces électromotrices de quelques combinaisons voltaïques à électrode négative cloisonnée 155
REYNIER. — Forces électromotrices des piles du genre Daniell..... 229
REYNIER. — Forces électromotrices de quelques combinaisons voltaïques à deux liquides..... 320
REYNIER (pile au sulfate de cuivre)..... 249
REYNIER. — Usure des zincs diversement préparés immergés dans divers liquides..... 49
REYNIER & SIMMEN (accumulateur de)..... 426
RIATTI (pile thermo-électrique de)..... 524
RICHET (Ch.). — Poissons électriques..... 595
RIESS. — Changement de signe d'électricité dans la gutta-percha 548
RITTER (pile à gaz de)..... 402
RITTER (pile au tellure de).. 123
RIVE (DE LA). — Classement des métaux au point de vue de leurs f. é-m 20
RIVE (DE LA). — Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux..... 47
RIVE (DE LA). — Inversion du courant dans les couples 148
RIVE (DE LA). — Phénomène de Peltier 498
RIVE (DE LA) (pile au peroxyde de plomb)..... 262
RIVE (DE LA). — Remarque sur les couples gazeux de Gaugain 411
RIVE (DE LA). — Théorie de la pile à gaz de Grove.... 404
RIVE (DE LA). — Zinc amalgamé..... 44
ROBB. — Zinc amalgamé 45
ROBERTS (pile à l'étain)..... 118
ROBERTS (pile au permanganate de potassium) 143
ROBERTS (pile au peroxyde de plomb)..... 263
ROUDEL (pile à l'acide chlorhydrique)..... 91
ROUDEL (pile au chlorure de mercure et de potassium) 217
ROUILLON (pile à l'eau régale) 191

ROUSSE (accumulateur de).. 460
ROUSSE (accumulateur au fer)..... 455
ROUSSE (accumulateur au palladium)..... 455
ROUSSE (pile à l'acide azotique et au fer)..... 185
ROUSSE (pile à l'acide azotique et au plomb)..... 185
ROUSSE (pile au ferromanganèse)..... 185
ROUSSE (pile à l'acide azotique et alliage de zinc et d'antimoine)..... 186
ROUSSE (pile à l'azotate mercureux)..... 218
ROUSSE (pile au permanganate de potassium)..... 220
ROSSETTI. — Force électromotrice développée par les machines à frottement 541
ROYER. — Pile de Grove à acide oxalique..... 172
RUHMKORFF. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 182
RYHINER (pile au sulfate de cuivre)..... 250

S

SABINE. — Electricité dégagée entre les surfaces de mercure et mouvements produits dans le mercure par la désoxydation de ce métal..... 567
SABINE. — Influence de la température sur la f. é-m. de l'élément Daniell..... 231
SABINE. — Influence de la température sur l'élément Marié-Davy..... 285
SABINE & CLARK. — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
SABINE & CLARK. — Force électromotrice de l'élément Daniell, dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu..... 228
SALLERON & RENOUX (pile au chlorate de potassium) 193
SALVA (F.). — Emploi du chlorure d'ammonium dans les piles..... 101
SAÜR (pile photo-électrique de)..... 580
SAUSSURE & REICH. — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité?..... 571
SAUVAGE (H). — Observations sur les piles au chlorure d'ammonium..... 101
SAVARY (pile au soufre)..... 303
SAWELJEV. — Polarisation des électrodes..... 377
SAWELJEV. — Polarisation remanente..... 383
SAWELJEV & LENZ. — Détermination de la polarisa-

tion de chacune des électrodes..... 406
SAWELJEV & LENZ. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes sont séparées par une cloison poreuse.. 407
SAWELJEV & LENZ. — Valeurs trouvées pour la polarisation de l'hydrogène 368
SCHENK & FARBAKG (accumulateur de)..... 447
SCHOENBEIN (pile à acides mélangés)..... 187
SCHOENBEIN. — Polarisation par l'ozone..... 375
SCHULZE (accumulateur de).. 433
SEEBECK. — Thermo-électricité..... 472
SECCHI. — Modification apportée au couple Daniell. 253
Seconde (définition)..... 4
Sels potassiques (chaleurs de formation des principaux) 75
Sel chromique de Voisin et Drosnier..... 139
SELMI (pile au sulfate de potassium)..... 111
SELLON. — Appareil pour arrêter automatiquement les charges des accumulateurs..... 434
SELLON & VOLCKMAR (accumulateur de)..... 431
SENET (pile à l'alun de fer).. 219
Série thermo-électrique de Becquerel..... 479
Série thermo-électrique de Cumming..... 479
Série thermo-électrique de Cadiat et Dubost..... 480
Série thermo-électrique de Edlung..... 483
Série thermo-électrique de quelques métaux par rapport à leurs oxydes et leurs carbures..... 491
Série thermo-électrique des minéraux..... 493
SHELLFORD & BIDWELL (pile sèche de)..... 531
SIEMENS & HALSKE. — Modification apportée au couple Daniell..... 253
SIMMEN & REYNIER (accumulateur de)..... 426
SINSTEDEN. — Accumulateurs 413
Siphon Radiguet pour pile.. 203
SKENE & KUHMAIER (pile à mouvement mécanique).. 97
SKRIVANOW (pile au chlorure d'argent)..... 294
SKRIVANOW (pile au chlorure de mercure ammoniacal). 297
SLATER (pile au bichromate de potassium)..... 213
SLOUGUINOFF. — Polarisation galvanique de quelques métaux..... 381
SLOUGUINOFF. — Polarisation des électrodes de mercure pendant l'électrolyse de l'azotate mercureux..... 382
SLOUGUINOFF. — Transmission du courant dans l'eau quand les dimensions des électrodes de platine ne sont pas égales..... 380

SMÉE (pile de)..... 92
SMÉE. — Prix de revient pratique du cheval-heure de la pile de)..... 84
SMITH (C.) (accumulateur de) 430
SMITH (pile à gaz de)..... 409
Sodium (réactions chimiques des piles au chlorure de).. 110
Soie (électricité produite par le frottement de la)..... 548
SOKOLOFF. — Polarisation singulière des électrodes. 400
SOMZÉE (accumulateur de) 446
SORET. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 14
SOSNOWSKI (piles à acides mélangés)..... 188
SOSNOWSKI (théorie de la pile)..... 188
Soufre (piles au)..... 302
Sources diverses d'électricité 536
Spat-fluor de Weardale (électricité développée par l'exposition à la lumière du)..... ... 580
STEFAN. — Forces électromotrices de quelques couples thermo-électriques.. 527
STOHRER (pile à l'alun)..... 110
STRENITZ (F.) — Polarisation par l'hydrogène 302
STURGEON. — Amalgamation du zinc..... 90
STURGEON (pile de)..... 93
Sulfates (piles aux)..... 219
Sulfate de mercure (piles au) 284
Sulfate de plomb (piles au).. 291
SULLIVAN. — Dégagement d'électricité produit par les vibrations..... 553
Surface (unité de)..... 5
SUTTON (accumulateur de).. 438
SUTTON (accumulateur au cuivre)..... 453
SUTTON (accumulateur au fer)..... 455
SUTTON (accumulateur au zinc)..... 453
SVANBERG. — Courants produits par le contact de deux métaux de même nature et dont les températures sont différentes..... 474

T

Table des f. é-m. de quelques couples à deux électrolytes..... 315
Table des pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport à l'argent.... 484
Table des pouvoirs thermo-électriques des métaux par rapport au plomb à une température moyenne de 20° (d'après Matthiessen) 486

Table des pouvoirs thermo-électriques rapportés au plomb (d'après Tait)..... 487
Table pour le calcul des pouvoirs thermo-électriques. 490
Table des inversions thermo-électriques 498
Table des pouvoirs électro-thermiques..... 502
Table de quelques corps considérés sous le rapport de l'électricité produite par le frottement..... 544
Tableau des unités électro-magnétiques 9
Tableau des calories produites à l'intérieur des piles transmissibles au circuit. 60
Tableau des f. é-m. des couples à un seul électrolyte 144
Tableau indiquant le sens du courant que produit le même couple suivant le liquide dans lequel il est plongé..... 146
Tableau des f. é-m. des piles formées par le zinc, le cuivre et diverses solutions salines 157
Tableau des f. é-m. des piles formées par le plomb, le platine et diverses solutions salines..... 158
Tableau comparatif de la f. é m. et de la résistance du couple de Grove dans lequel le platine a été remplacé par l'acier, la fonte et le fer..... 173
Tableau comparatif de la f. é-m du couple Callan et du couple Uelsmann selon le degré de concentration de l'acide azotique 174
Tableau comparatif entre la polarisation de l'élément Leclanché et l'élément de Clark et Muirhead..... 271
Tableau donnant la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux liquides en contact. 357
Tableau comparé des valeurs trouvées pour la polarisation de l'hydrogène par divers auteurs..... 368
Tableau comparatif de la force de polarisation et de la f. é-m. d'une lame de platine en contact avec l'iode, le brome, le chlore, l'hydrogène et l'oxygène. 378
Tableau de capacités initiales pour la même électrode..... 395
Tableau résumant l'emploi et le mérite des accumulateurs... 461
Tableau des courants thermo-électriques qui peuvent se produire entre deux fragments d'un même métal soumis à des actions mécaniques différentes ou différemment magnétisés..... 476
Tableau comparatif des effets obtenus par le passage

d'un courant à travers quelques couples thermo-électriques 500
Tableau comparatif des pouvoirs thermo-électriques et électro-thermiques de quelques couples 503
Tableau des f. é-m. des piles thermo-électriques..... 525
Tableau comparatif des f. é-m. du couple Marcus et du couple Becquerel..... 526
Tableau de la f. é-m. de quelques couples thermo-électriques..... 527
TAIT. — Calcul de la f. é-m. des couples thermo-électriques..... 488
TAIT. — Formule pour le calcul des pouvoirs thermo-électriques 490
TAIT. — Table des pouvoirs thermo-électriques rapportés au plomb 487
TAIT. — Température du point neutre de quelques couples..... 489
TAIT & WANKLYN. — Electricité dégagée pendant l'évaporation des liquides 575
TAMINE (accumulateur de) 422 et..... 459
TAMINE. — Remarque sur les constantes de l'accumulateur Planté..... 420
TAMINE.—Tableau indiquant la durée et le sens des vingt premières charges de l'accumulateur Planté 417
TAMINE.—Tableau résumant l'emploi et le mérite des accumulateurs 461
TAMINE. — Théorie de l'accumulateur à électrodes de plomb..... 436
TAMINE & ARNOULD (accumulateur de).. ... 423 et 426
TAMINE & ARNOULD (accumulateur au cuivre)..... 454
TAYLOR & HOCHIN. — Force électromotrice des amalgames..... 166, 167 et 168
TAYLOR & HOCHIN. — Force électromotrice du couple Zn-(Cd + x Hg)..... 169
TAYLOR & HOCHIN. — Force électromotrice du couple Zn-(Zn + x Hg)..... 170
Température du point neutre de quelques couples.. 489
Température de deux métaux pour laquelle leurs pouvoirs thermo-électriques sont égaux..... 489
Temps (unité de)..... 4
THALÈS DE MILET. — Dégagement d'électricité par le frottement des solides ... 536
THANN (pile à l'acide chlorochromique) 191
THENARD (A). (pile thermo-électrique de) 514
Théorie de Fabroni sur la pile de Volta 1
Théorie de Faure sur les accumulateurs à électrodes de plomb..... 434
Théorie de Frankland sur

les accumulateurs à électrodes de plomb..... 435
Théorie de Gaugain sur la pile de Volta..... 1
Théorie de Gladstone et Tribe sur les accumulateurs à électrodes de plomb.... 435
Théorie de Planté sur les accumulateurs à électrodes de plomb..... 434
Théorie de Volta sur le dégagement d'électricité produit par la pile..... 1
Théorie de la pile Sosnowski 188
Théorie de la pile Leclanché 270
Théorie de la pile à électrodes de charbon 310
Théorie de la pile à gaz de Grove..... 403
Théorie de Tamine sur les accumulateurs à électrodes de plomb 436
THÉOPHRASTE D'ERICÉE.—Pyro-électricité 466
Thermo-électricité 472
Thermo-électricité des liquides..... 503
Thermochimie des accumulateurs 437
THOMSEN. — Réactions thermiques et chimiques de l'élément de Bunsen..... 180
THOMSEN. — Relation entre l'énergie chimique et la f. é-m. de quelques couples voltaïques..... 58
THOMSEN (pile au bichromate de potassium)..... 213
THOMSON. — Couches électriques limites 50
THOMSON. — Dégagement d'électricité par le contact de deux métaux..... 566
THOMSON (effet)..... 501
THOMSON. — Force électromotrice développée par les machines à frottement 541
THOMSON. — Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu..... 228
THOMSON (pile au sulfate de cuivre)..... 256
THOMSON. — Table des inversions thermo-électriques..... 496
THOMSON. — Tableau des courants thermo-électriques qui peuvent se produire entre deux fragments d'un même métal soumis à des actions mécaniques différentes ou différemment magnétisés. 476
THOMSON. — Thermochimie des accumulateurs 438
THOMSON. — Transport de la chaleur par le courant 501
THOMSON & HOUSTON (pile régénérable de)..... 464
THOMSON & KOHLRAUSCH.— Force électromotrice de contact..... 351
TOMMASI (D.) (accumulateur à électrodes en charbon). 457
TOMMASI (D.) (aimant-va-

peur de)..... 562
TOMMASI (D). — Amalgamation du zinc..... 47
TOMMASI (D.). — Calcul de la f. é-m. des piles par la méthode des constantes thermiques..... 70
TOMMASI (D.). — Emploi du chlorure de calcium dans les piles..... 115
TOMMASI (D.). — Force électromotrice du couple zinc-charbon..... 155
TOMMASI (D.). — Force électromotrice de l'élément Daniell..... 228
TOMMASI (D.). — Force électromotrice de l'élément Daniell dans lequel le sulfate de zinc a été remplacé par de l'acide sulfurique étendu..... 228
TOMMASI (D). — Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. des piles du type $ZnSO^4H^2Aq$..... 99
TOMMASI (D.). — Influence de l'électrode positive de la pile sur la quantité de calories transmissibles au circuit sous forme d'énergie chimique..... 100
TOMMASI (D.) — Influence de l'électrode positive sur la f. é-m. du couple à l'acide chromique..... 213
TOMMASI (D.) (pile au graphite)..... 94
TOMMASI (D.) (pile au magnésium)..... 12[illegible]
TOMMASI (D) (pile au bichromate de sodium)..... 13[illegible]
TOMMASI (D.). — Polarisation remanente..... 38[illegible]
TOMMASI (D.). — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre..... 14[illegible]
TOMMASI (D.). — Réactions thermiques et chimiques de l'élément de Bunsen.. 181
TOMMASI (D.). — Recherches sur les calories transmissibles au circuit..... 61
TOMMASI (D.). — Remarque sur la pile au sulfate ferreux..... 121
TOMMASI (D.). — Remarque sur la f. é-m. du couple zinc-platine..... 144
TOMMASI (D.) — Remarque sur la f. é-m. du couple à acide sulfurique étendu 150
TOMMASI (D.) — Remarque sur la f. é-m. de quelques couples constitués par deux métaux, chaque métal plongeant dans la solution de son propre sel.. 22[illegible]
TOMMASI (D.) — Tableau des constantes thermiques... 7[illegible]
TOMMASI (D.) — Thermochimie des accumulateurs... 43[illegible]
TOMMASI (D.) — Théorie de la pile à électrodes de charbon..... 31[illegible]
TOMMASI (D.) & RADIGUET (pile à électrodes de char-

bon sans métaux)..... 308
TORREGIANI (pile au carbonate alcalin) 113
TOURVIEILLE & BARRIER (accumulateur de)..... 458
Transmission du courant dans l'eau quand les dimensions des électrodes ne sont pas égales..... 380
Transport de la chaleur par le courant..... 501
Travail électrique annuel de la pile Leclanché correspondant à un dépôt de cuivre dans un voltamètre à sulfate de cuivre... 271
Travail (unité de) 6
TRESCA. — Rendement de l'accumulateur de Faure. 440
TRIBE (accumulateur de).... 456
TRIBE & GLADSTONE (pile à l'azotate de cuivre) 122
TRIBE & GLADSTONE. — Théorie de l'accumulateur à électrodes de plomb..... 435
TRICOCHE & BUCHIN (pile au bisulfate de potassium).. 111
TROUVÉ (pile galvanocaustique)..... 131
TROUVÉ (pile à treuil)..... 134
TROUVÉ (pile au sulfate de cuivre) 250
TROUVÉ (pile au sulfate de mercure à renversement) 286
TROUVÉ-CALLAUD (pile au sulfate de cuivre) 255
TROWBRIDGE & PENROSE. Remarque sur l'effet Thomson..... 501
TSCHELTZOW. — Thermochimie des accumulateurs... 437
TYER (pile à l'acide sulfurique)..... 92
TYER (pile au peroxyde de manganèse)..... 277

U

UELSMANN (pile à l'acide azotique)..... 174
Unité de chaleur (définition) 6
Unités électromagnétiques.. 6
Unités électromagnétiques (tableau des)..... 9
Unité de force (définition)... 5
Unité de longueur (définition) 4
Unité de masse (définition).. 5
Unité de puissance (définition)..... 6
Unité de surface (définition) 5
Unité de temps (définition). 4
Unité de travail ou d'énergie (définition)..... 6
Unité de volume (définition). 5
UPPENBORN. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre 14
UPWARD (pile au chlore)..... 299
Usure des zincs diversement préparés immergés dans diverses liqueurs..... 49

V

VALINCOURT. — Remarque sur les piles Daniell à ballon 242
VAN MARUM. — Action de l'air sur les couples 117
VAN OLANDE. — Accumulateurs à grenaille de plomb 425
Variation des courants de polarisation avec le temps 399
Variation de la f. é-m. avec la température..... 331
VARLEY (accumulateur de).. 460
VARLEY. — Endosmose de l'élément Daniell..... 230
VELANI (R.) & CANDELI (A.). Corrosion du cuivre dans les éléments Daniell sans diaphragmes..... 257
VERDET. — Polarisation remanente..... 383
VERGNES. — Amalgamation du zinc..... ... 47
VERGNES (pile à acides et sels mélangés) 194
VÉRITÉ (pile au sulfate de cuivre) 256
VÉRITÉ & PARELLE (pile à ballon au sulfate de cuivre) 241
VIARD. — Action de l'air sur les couples..... 117
VILLARI (E.) — Force électromotrice du palladium dans les piles à gaz 412
VIOLLET. — Influence des diaphragmes poreux..... 55
VOISIN & DROSNIER (sel chromique de)..... 139
VOCKMAR & SELLON (accumulateur de)..... 431
VOLPICELLI. — Courants électriques obtenus par la flexion des métaux..... 554
VOLPICELLI. — Electricité produite par le frottement de la cire d'Espagne sur les métaux..... 54
VOLPICELLI. — Polarité électrostatique par les vibrations 55
VOLPICELLI. — Polarité alternative indéfinie..... 54
VOLLER (A.). — Changement qu'éprouve la f. é-m. des combinaisons galvaniques par l'effet de la chaleur.. 5
Volt (définition) .....
VOLTA. — Classement des métaux au point de vue de leur f. é-m..... 1
VOLTA. — Dégagement d'électricité dû à l'action des dissolutions les unes sur les autres..... 58
VOLTA (électrophore de) ... 54
VOLTA. — La condensation de la vapeur d'eau est-elle une source d'électricité ?. 57
VOLTA (pile de)..... 8
VOLTA (théorie de).....
VOLTA & ERMAN. — Piles à gaz.....

VOLTA & LAPLACE. — Electricité produite par le dégagement des gaz..... 588
Voltamètre de Bertin..... 13
Voltamètre à mercure..... 17
Voltamètre (notation abrégée pour désigner un)..... 17
Voltamètre ordinaire..... 11
Voltamètre à sulfate de cuivre..... 13
Voltamètre à sulfate de cuivre (précautions à prendre dans l'emploi du).... 14
Volume (unité de)..... 5
VON BEETZ. — Précautions à prendre dans l'emploi du voltamètre à sulfate de cuivre..... 14

W

WAITZ (K.) — Changement qu'éprouve la surface d'un métal pendant sa polarisation par l'oxygène ou l'hydrogène..... 376
WALKER. — Modification apportée à la pile de Volta.. 90
WALKER. — Modification apportée à la pile de Smée. 92
WALKER (pile de)..... 94
WALKER (prix de revient pratique du cheval-heure de la pile de)..... 84
WANKLYN & TAIT. — Electricité dégagée pendant l'évaporation des liquides 575
WARREN DE LA RUE & MÜLLER (pile au chlorure d'argent)..... 294
WARTMANN. — Diathermansie des métaux..... 484
WATKINS (pile sèche de).... 530
WATT (accumulateur de)... 432
Watt (définition)..... 8
WEARE (pile à l'acide sulfurique)..... 91
WEARE (pile au chlorure cuivrique)..... 217
WEBER & WOEHLER (pile à électrodes identiques).... 306
WHEATSTONE. — Force électromotrice des amalgames de potassium et de zinc..... 165
WHEATSTONE. — Force électromotrice maxima d'un voltamètre dont les électrodes de platine sont séparées par une cloison poreuse..... 407
WHEATSTONE (pile à l'amalgame de zinc)..... 122
WHEATSTONE. — Position de l'aluminium dans la série voltaïque..... 43
WHEATSTONE & REGNAULT. Influence de l'amalgamation sur la f. é-m. des métaux..... 46
WIEDEMANN. — Polarité des électrodes..... 379
WIGNER (pile à acides mélangés)..... 187

WILBRAND (pile au sulfate ferreux)..... 219
WILD. — Force électromotrice des couples thermoélectriques composés de deux solutions salines... 505
WILD. — Influence de la chaleur sur la f. é-m. des piles 53
WILDT (E. A.) — Modification de la pile Leclanché. 274
WILKE. — Dégagement d'électricité produit par la destruction de l'attraction moléculaire entre deux substances hétérogènes..... 55
WITHKOWSKI (A.) — Remarque sur le phénomène de Peltier..... 49
WŒHLER & WEBER (pile à électrodes identiques).... 30
WOLCOTT-GIBBS (pile à acides et sels mélangés)..... 19
WOLLASTON (pile de)..... 8
WRIGHT. — Inconvénient dans l'emploi du caoutchouc vulcanisé dans les machines électriques..... 54

Y

YARREL. — Insectes électriques..... 5

Z

ZALIWSKI. — Dégagement d'électricité par l'action de la lumière 579
ZALIWSKI (pile à acides mélangés)..... 187
ZALIWSKI (pile au chlorure de sodium)..... 109
ZALIWSKI-MIKORSKI. — Modification apportée au couple de Bunsen..... 183
ZALIWSKI-MIKORSKI (pile à l'acide azotique)..... 121
ZALIWSKI-MIKORSKI (piles à acides mélangés)..... 1
ZAMBONI (pile sèche de)..... 5
ZAZAREFF (pile à pression de) 5
ZENGER (pile à gaz de)..... 4
ZENGER (pile régénérable de) 4
Zinc amalgamé..... 4
Zinc (amalgamation du) 47 et
Zinc (force électromotrice des amalgames de potassium et de)..... 16

ERRATA

PAGES	LIGNES	AU LIEU DE :	LIRE :
70	en remontant	V (volt) = 46,3 calories	V (volt) correspond à 46,3 calories
77	3 en descendant	Le volt est égal à 46,3 cal.	Le volt correspond à 46,3 cal.
137	2 en remontant	(1)	(2)
271	5 en remontant	homs	ohms
323	5 en remontant	cétate	acétate
335	5 en remontant	chlorydrique	chlorhydrique
341	4 en remontant	chlorydrique	chlorhydrique
378	5 en remontant	lechlore	le chlore
399	7 en descendant	polarisatisn	polarisation
477	12 en remontant	magnétisées	magnétisés

TOURS. — IMP. DUFOUR-BOUQUOT